

Ahmad NATTAGHE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Attaché de recherches au C. N. R. S.

Etude quantitative de la mobilité des Hydrogènes
alpha cétoniques

MONTPELLIER 1959

Ouvrage publié avec le Concours du
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555608_0020

Ahmad NATTAGHE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Attaché de recherches au C. N. R. S.

Etude quantitative de la mobilité des Hydrogènes
alpha cétoniques

MONTPELLIER 1959

Ouvrage publié avec le Concours du
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

A MA FEMME

A MES FILLES

A MES PARENTS

A TOUS LES MIENS



A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR MOUSSERON

Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
Membre Correspondant de l'Académie des Sciences

A MONSIEUR LE PROFESSEUR JOUTY

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences

A MONSIEUR LE PROFESSEUR JULLIEN

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences

AVANT - P R O P O S

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ici, à mon maître, Monsieur le Professeur MOUSSERON, ma reconnaissance pour m'avoir accepté au nombre de ses élèves, puis de ses chercheurs en me permettant la préparation de cette thèse.

La haute qualité de son enseignement, son enthousiasme dans la recherche, ont contribué à ma formation personnelle.

Que Monsieur le Professeur MOUSSERON veuille bien trouver ici le témoignage de mon admiration ainsi que le modeste hommage de ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur JOUTY qui a aimablement accepté de juger cette thèse et a guidé la réalisation de mon second sujet.

Monsieur le Professeur JULLIEN m'a proposé ce travail et en a guidé et dirigé la réalisation dans son laboratoire ; il m'a donné l'exemple d'un esprit d'analyse critique toujours en éveil, m'a aidé de ses conseils et a été pour moi bien plus qu'un conseiller, un véritable ami. Je le remercie vivement.

L'atmosphère de cordialité qui règne dans le laboratoire a été pour moi une aide agréable dans le travail. Beaucoup de mes camarades restent pour moi des amis.

Mes remerciements s'adressent également au Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a accepté comme stagiaire d'abord, comme attaché ensuite, en me procurant les moyens matériels sans lesquels je n'aurais pu entreprendre ce travail.

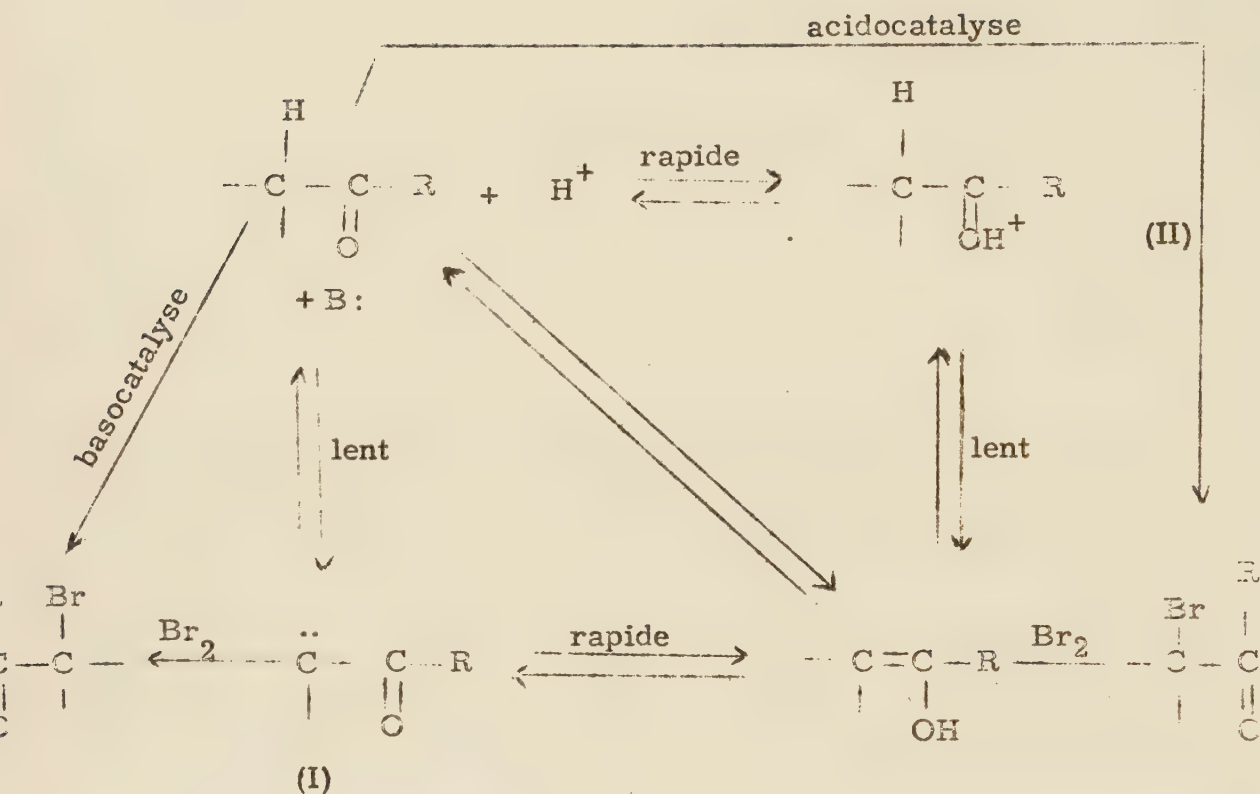
Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur COMET, Directeur du Centre Régional de Documentation Pédagogique ; l'impression de cette thèse n'aurait pu être menée à bien sans son aide bienveillante.

INTRODUCTION.

On sait que les cétones possèdent deux centres importants de réactivité : le groupement carbonyle et les carbones alpha-cétoniques portant des hydrogènes protonisables. Le comportement des cétones vis à vis des réactifs chimiques peut se ramener le plus souvent, soit à une attaque sur le carbonyle (addition de CNH , $\text{SO}_3 \text{HNa}$, etc ...), soit à une attaque en alpha du carbonyle (alcoylation, halogénéation, etc...), soit enfin à une intervention des deux centres d'attaque à la fois (réaction de cétolisation, etc...). Ainsi, la réactivité du carbonyle et la mobilité des hydrogènes alpha-cétoniques se trouvent à la base d'une série de réactions très importantes en chimie organique.

Si on connaît depuis très longtemps qualitativement ces deux propriétés fondamentales des cétones, au point de vue quantitatif, les données sont beaucoup moins abondantes et le plus souvent elles concernent des séries de cétones limitées. L'étude quantitative de la réactivité du carbonyle a fait l'objet de publications récentes (1, 2, 3, 4, 5). C'est l'étude quantitative de la mobilité des hydrogènes alpha-cétoniques qui a retenu essentiellement notre attention, et c'est à cette étude qu'est consacrée notre thèse (6, 7, 8, 9).

La plupart des recherches antérieures étaient dirigées vers l'établissement des mécanismes de réactions ; en effet, toute étude systématique valable était impossible en l'absence de renseignements précis concernant ce mécanisme. Depuis les premiers travaux effectués par LAPWORTH (1904) (10) jusqu'à l'établissement très élaboré du mécanisme de la transformation cétoénolique par BELL (1949) (11) plusieurs mécanismes ont été discutés ; c'est essentiellement à INGOLD (12), HAMMETT (13) et BELL que reviennent les mécanismes généralement admis aujourd'hui, qui sont représentés ci-après :



C'est à partir des deux mécanismes précédents que nous nous sommes proposé d'effectuer des recherches systématiques sur la mobilité des hydrogènes alphacétoniques. Ces recherches ont été basées sur des cinétiques de bromation d'une série de cétones permettant des variations structurales étendues, mettant ainsi en évidence les divers facteurs de réactivité et rendant possible la discussion des influences structurales. On voit, en particulier, sur le schéma précédent, que les propriétés des hydrogènes alphacétoniques ne peuvent pas se ramener au taux d'énolisation de la cétone : cette énolisation traduit un état d'équilibre, mais le passage de la cétone à l'énol est contrôlé par des facteurs cinétiques pour chacun des deux mécanismes possibles. Il en résulte, en particulier, qu'on peut espérer justifier le taux d'énol à l'aide des données cinétiques, mais qu'il n'est pas possible d'interpréter la réactivité des hydrogènes alphacétoniques à l'aide du taux d'énol.

Dans la première partie de ce travail, nous avons effectué une étude cinétique de la bromation de cétones dans des conditions de catalyse basique ; les constantes de vitesse ainsi déterminées sont pures et ont une signification claire, comme nous le montrerons (p.17).

Dans la deuxième partie, nous avons effectué cette étude dans des conditions de catalyse acide : nous avons montré que les constantes de vitesse ainsi déterminées sont composites, incluant à la fois une constante d'équilibre (concernant la stabilité thermodynamique de l'acide conjugué de la cétone) et une constante cinétique pure (déterminant la réactivité spécifique de celui-ci). Ainsi, les constantes de vitesse déterminées expérimentalement en acidocatalyse ne sont pas discutables sans renseignements précis sur les constantes de dissociation des acides conjugués.

C'est dans une troisième partie que nous avons déterminé ces constantes de dissociation des acides conjugués des cétones par spectrophotométrie dans l'ultra-violet. Les données expérimentales de la deuxième partie sont alors devenues interprétables et comparables à celles de la première partie.

PREMIERE PARTIE

CINETIQUE DE BROMATION DE CETONES DANS DES CONTIDIONS DE BASO-CATALYSE.

I. - Rappel des travaux antérieurs. -

Nous exposerons sommairement ci-dessous les résultats acquis avant que notre travail soit entrepris, sur l'étude quantitative de la mobilité des hydrogènes alpha-cétoniques. Le plus souvent ces études ont été effectuées par des cinétiques de bromation baso ou acido-catalysées de cétones et chlorocétones. Dans la majorité des cas, ces bromations ont été effectuées dans le but de déterminer le mécanisme de bromation et d'éclaircir la transformation céto-énolique.

Après les premiers résultats de LAPWORTH de 1904 (10) l'établissement de ces mécanismes est dû, en grande partie, aux travaux d'INGOLD, HAMMETT et BELL. D'après ces auteurs, les transformations que la cétone peut subir sont représentées dans les schémas précédents.

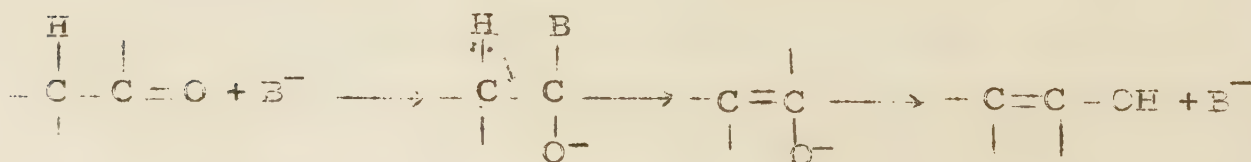
Dans le cas des cétones simples comme l'acétone ou l'acétophénone, l'équilibre entre les formes cétonique et énolique est déplacé surtout du côté de la forme cétonique.

Une très forte indication pour ce schéma est que, dans la plupart des mesures cinétiques qui ont été faites sur la vitesse d'halogénéation de l'acétone et des autres cétones simples, la vitesse de bromation est indépendante de la concentration en brome, que ce soit en baso-catalyse ou en acido-catalyse.

Ceci a été interprété initialement par LAPWORTH en supposant que l'halogénéation ne peut intervenir qu'après la formation d'énol qu'on suppose, (par analogie avec les énols connus des dicétones, etc...) devoir réagir rapidement avec l'halogène. La vitesse mesurée d'halogénéation est donc réellement la vitesse d'énolisation et le défaut de dépendance de la concentration en halogène est expliqué de ce fait. L'interprétation moderne accepte ce point de vue pour l'acido-catalyse mais suppose que, dans la catalyse basique, c'est l'ion mésomère énolate qui réagit avec l'halogène de telle façon que l'énol n'est jamais réellement formé : en accord avec ceci, la molécule d'halogène qui constitue un réactif électrophile (c'est-à-dire qui désire des électrons) réagit beaucoup plus facilement avec l'ion chargé négativement (I) qu'avec l'énol lui-même. Parallèlement, l'ion positif (II) réagira probablement avec l'halogène moins facilement que la forme énolique, si bien que l'halogénéation acido catalysée ne doit pas intervenir jusqu'à ce que l'énol lui-même ait été formé.

D'autre part, INGOLD et WILSON (14 et 15) ont étudié la vitesse de bromation baso-catalysée des cétones optiquement actives (dans un solvant contenant un hydrogène ionisable, comme l'eau Deuterisée) ainsi que la vitesse d'échange isotopique et la vitesse de racémisation. Bien qu'ils n'aient pas examiné de cas où trois vitesses soient comparées, ils pensent que ces trois vitesses doivent être identiques (il existe plusieurs comparaisons de deux de ces processus) (16 et 17). Il en résulte donc que les vitesses mesurées dans les conditions de catalyse basique se réfèrent réellement à une simple étape d'ionisation et non à une véritable réaction prototropique. (Dans la catalyse acide, la situation est analogue : l'égalité des vitesses d'halogénéation acidocatalysée et de racémisation a été montrée pour les cétones optiquement actives par INGOLD et BARTLETT (18 et 19) et les vitesses de bromation acidocatalysée et d'échanges isotopiques ont été montrées égales pour l'acétone par REITZ (20).).

Il faut mentionner qu'un autre mécanisme a été proposé pour la prototropie basocatalysée, qui diffère essentiellement de celui de R.P. BELL, par WATSON (21). Il suppose que le catalyseur basique est d'abord additionné au substrat, c'est-à-dire que pour une cétone et un anion basique le mécanisme est supposé être :



Cette série de réactions n'est pas à rejeter à priori, mais il n'y a aucune raison théorique ou expérimentale pour la préférer au schéma usuel ; au contraire, elle est fragile sur la question de savoir comment l'addition peut intervenir avec une base non chargée, et il ne peut y avoir de doute que de telles bases peuvent intervenir comme catalyseur dans la prototropie des cétones.

Parallèlement aux travaux précédents, plusieurs auteurs ont étudié la bromation basocatalysée des cétones (22, 23, 24, 25) ; d'autre part, l'effet de solvant et l'effet isotopique du deuterium dans la transformation ceto-énolique ont été étudiés très fréquemment : BELL (26), WIVERG (27) ont mesuré des vitesses relatives (bromation) dans l'eau et l'eau deuterisée et ont montré que la vitesse de bromation de l'acétone catalysée par l'ion acétate est de 1, 15 fois plus grande dans l'eau que dans l'eau deuterisée.

REITZ et COOP (28) ont montré que la vitesse de bromation de $D_3C - CO - CD_3$ en solution aqueuse et catalysée par l'ion acétate est 7 fois plus faible que celle de l'acétone. Un rapport semblable a été obtenu par LONG et WATSON (29) pour la méthyl-3-acétylacétone et son analogue 3 deuterisé dans l'eau.

Signalons enfin un travail abondant pour la première fois la question des influences structurales dans ces réactions : EVANS et GORDON (30, 31) ont étudié l'influence des groupements alcoyles sur les vitesses de la bromation basocatalysée et phényl alcoylcétones dans le solvant acide acétique eau (75 %) et avec l'ion acétate à 2 % comme catalyseur.



R	k 65°	Vitesse relative rapportée à un hydrogène
H	0,33	3,9
CH ₃	0,0567	1
C ₂ H ₅	0,0434	0,76
nC ₃ H ₇	0,0479	0,85
iso C ₃ H ₇	0,022	0,388

Ces variations de vitesse sont interprétées par les auteurs comme dues à l'effet inductif des groupements alcoyles. En effet, les groupements alcoyles étant de faibles donneurs d'électrons, ils doivent ralentir la formation de l'ion carbanion et entraîner une diminution de la vitesse de bromation baso-catalysée. Remarquons que les résultats précédents semblent les seuls, avant notre propre contribution fournie ci-après, à permettre la discussion des influences structurales. En particulier, les discussions des mêmes auteurs impliquant des conditions d'acido catalyse reposent sur des bases fragiles. Nous montrons, en effet, ci-après, que les constantes de vitesse expérimentales en baso-catalyse : k_2 (exp. bas.) ont une signification simple.

Expérimentalement, on a $V = k_1$ (cétone) = k_2 (cétone) (: B)

Selon le mécanisme admis (page 12) la vitesse de bromation est celle de formation bimoléculaire du carbanion à partir de la cétone et de : B, c'est -à-dire : $V = k$ (cétone) (: B).

Il y a identité entre la constante expérimentale k_2 et la constante cinétique k caractérisant l'arrachement, sous forme de proton d'un hydrogène alphacétonique, par le réactif basique. Nous montrerons, par contre, qu'en acido-catalyse, les constantes expérimentales sont composites et n'ont donc pas une signification claire.

Notation des constantes de vitesses :

La nature des questions analysées nous amène à introduire de nombreuses constantes, soit expérimentales, soit cinétiques ; (ces dernières impliquant une hypothèse de mécanisme) ; soit mono- soit bimoléculaires ; concernant une molécule de cétone ou concernant un seul hydrogène d'une molécule de cétone. Les notations de ces constantes ne peuvent pas être à la fois simples et claires. Nous avons, en général, choisi la clarté au détriment de la simplicité, ainsi, nous noterons très couramment :

k_1 (exp. bas.) et k_1 (exp. ac.) : constantes monomoléculaires déterminées expérimentalement par la relation $V = k_1$ (cétone) respectivement dans des conditions de baso et acido - catalyse.

k_2 (exp. bas.) et k_2 (exp. ac.) : constantes bimoléculaires déterminées par la relation $V = k_2$ (cétone) (catalyseur).

k (cin. bas.) et k (cin. ac.) : constantes cinétiques déduites des mécanismes de réaction dans des conditions de baso et acido-catalyse.

k (cin. bas. 1 hydrogène) et k (cin. ac., 1 hydrogène) constantes cinétiques rapportées à un seul hydrogène mobile.

Des simplifications pourront intervenir lorsqu'il n'y aura pas d'ambiguïté : par exemple, dans la première partie (basocatalyse) nous supprimons l'indice "base" ainsi que dans la seconde partie (acidocatalyse) l'indice "ac.". D'autre part, nous supprimerons souvent les indices "exp. et cin."; souvent aussi, les constantes expérimentales portent les indices 1 et 2 (k_1 et k_2) et les constantes cinétiques ne portent aucun indice (k).

Remarque :

Unités des constantes de vitesse et concentration :

Dans tout ce qui suit, nous ne répétons pas les dimensions des unités que nous donnons une fois pour toutes :

- les constantes de vitesse monomoléculaires k_1 (exp. baso) et k_1 (exp. ac.) sont exprimées en heures moins un (h^{-1}) ;
- les constantes bimoléculaires k_2 (exp. baso) et k_2 (exp. ac.) et k (cin.) sont exprimées en heures⁻¹ molg.⁻¹/lit. ;
- les concentrations sont exprimées en molg./lit. .

II. - Vitesses initiales. -

Un caractère important des problèmes étudiés est que l'accès aux données significatives n'est ni simple ni immédiat. Nous avons évidemment choisi, pour toutes les mesures cinétiques, les techniques expérimentales permettant des déterminations aussi précises que possible. Cette précision est limitée, en particulier, par la réaction de dibromation de la bromocétone déjà formée. BCN-
NER, EVANS et WATSON (32, 33) ont montré que, dans les réactions baso-catalysées, les constantes de vitesse expérimentales croissent avec l'évolution de la réaction selon un facteur qui varie avec les différents milieux, qui est quelque peu plus fort pour l'acétone que pour l'acétophénone et qui est lié à la possibilité de polybromation.

La constante de vitesse au temps zéro a été calculée, par ces auteurs, par extrapolation de la ligne droite obtenue en portant k_1 (exp.) en fonction du temps. Il est très dangereux de négliger cette dibromation : en effet, bien qu'au départ la concentration en bromocétone formée soit très faible (par exemple après cinq pour cent de réaction, la concentration en bromocétone est à peu près vingt fois plus faible que celle de cétone) ; nous verrons plus tard que la vitesse de bromation de la chloracétone est beaucoup plus grande que celle de l'acétone et que la chlorodiéthylcétone se brome plusieurs fois plus rapidement que la cétone correspondante. Nous sommes donc amenés à déterminer, pour qu'elles soient significatives, les constantes de vitesse sur les premiers pour cent de la réaction : en général, de zéro à trois et parfois, à cinq pour cent. D'où la nécessité d'une méthode expérimentale tenant compte de l'obligation de travailler dans les conditions initiales.

III. - Conditions expérimentales. -

Solvants : Il nous fallait choisir un solvant capable de dissoudre les cétones, le brome et inerte vis à vis de celui-ci. Après de multiples essais, nous avons employé un mélange d'acide acétique-eau à soixante quinze pour cent. Toutefois, des précautions doivent être prises pour ne pas avoir une disparition inacceptable du brome avec le temps.

Note : Selon EDWARDS et KING (34), on a purifié l'acide acétique par un reflux prolongé (24 heures) sur anhydride chromique (40 à 50 gr. par litre.) Cette opération étant assez dangereuse, il faut prendre certaines précautions : dans un ballon de 3 litres, on verse 2,5 litres d'acide acétique soigneusement distillé et on ajoute une faible quantité d'anhydride chromique (5 à 10 gr.) : on fait refluer pendant deux heures, on laisse refroidir et on ajoute 60 à 80 gr. d'anhydride chromique ; on laisse alors refluer pendant 20 heures, puis on distille l'acide acétique qui passe à 118 ° C sous la pression normale. Il faut arrêter la distillation quand le mélange devient trop visqueux. L'acide acétique ainsi obtenu garde une concentration en brome raisonnablement constante.

D.C. JONES (35) a déterminé le coefficient d'absorption du brome dans l'acide acétique distillé sur les différents produits suivants : P_2O_5 , Mn Cl_4 , Cr O_3 et a trouvé les pourcentages d'absorption de brome suivants, respectivement : 1 %, 1,4 %, 0,4 %.

Nous avons employé de l'acide acétique purifié sur l'anhydride chromique pour l'ensemble des cinétiques de bromation.

Dosage iodométrique. -

La solution étalon est celle d'iodate de potassium qu'on trouve dans le commerce avec une pureté de 99,8 % ; la solution d'iodate de potassium, même à très faible concentration, est très stable. On pèse 1/240 molg. d'iodate de potassium, chauffé pendant deux heures à 150 ° (pour chasser l'humidité), et on le dissout dans 1 litre d'eau distillée. La solution N/40 ainsi obtenue, est conservée à l'abri de la lumière avec un titre très stable.

Solution d'hyposulfite : Moyennant certaines précautions, on peut préparer des solutions d'hyposulfite assez stables : l'eau distillée utilisée doit être bouillie pendant quelques minutes pour chasser l'oxygène ; à un litre d'une solution d'hyposulfite (N/40), on additionne 1/4 de pastille de soude qui augmente sa stabilité.

Solution de brome : On prépare un mélange d'acide acétique-eau 75 % (750 cc d'acide acétique + 250 cc d'eau), et on ajoute à ce mélange à peu près 40 gouttes de brome ; on dose la solution par iodométrie. Les concentrations en brome utilisées sont de l'ordre de 0,005-0,009 molg/lit.

Agent basique et sel neutre : Nous avons employé comme agent basique l'acétate de sodium avec des concentrations variant de 0 à 0,30 molg./litre, en passant par 0,060, 0,12, 0,18, 0,21 et 0,24 molg./litre. Bien que la force ionique n'intervienne pas d'une façon mesurable dans cette réaction de bromation, nous avons travaillé avec des forces ioniques très voisines, sinon constantes, et nous avons également employé le perchlorate de sodium comme sel neutre.

Iodure de potassium : La solution d'iodure de potassium employée est préparée avec le produit commercial R P dans l'eau distillée, avec une concentration de cinq pour cent.

Empois d'amidon : Nous avons employé comme indicateur une solution de deux pour cent d'amidon soluble dans l'eau. Cette solution étant instable, il faut la renouveler tous les 15 jours.

Pipettes et burettes : Pour toutes ces mesures, nous avons employé une micro-burette (Prolabo) de 2 cc avec une précision de lecture de 1/200 cc. Auparavant, nous avons étalonné par pesées le volume total et les volumes partiels par 0,2 cc. Les pipettes employées (avec certificat d'étalonnage) ont été également vérifiées par pesées. L'écart maximum pour tous les appareils volumétriques utilisés est de l'ordre de 1 à 2/1000.

Mise en oeuvre d'une cinétique. -

Dans un ballon de 250 cc seront pesées les quantités d'acétate de sodium et perchlorate de sodium nécessaires. On verse dans ce ballon exactement 100 cc d'une solution de brome dans l'acide acétique-eau 75 % (cette solution de brome est préparée par avance en grande quantité et gardée en stock à l'abri de la lumière). Sa concentration en brome est à peu près égale à 0,005 molg./lit.). Après la dissolution de l'acétate de sodium et du perchlorate de sodium, on refroidit la solution ainsi obtenue dans un bain(eau-glace). La quantité de cétone nécessaire (0,005 molg.) sera pesée dans un autre ballon de 100 cc (à 1/1000 pres). La solution de brome contenant l'acétate et le perchlorate de sodium sera versée dans le ballon contenant la cétone ; après l'homogénéisation du mélange réactionnel, par des agitations répétées, on répartit cette solution dans 9 ampoules de façon que chaque ampoule contienne un volume supérieur à 10 cc. Evidemment, pendant cette répartition, les ampoules sont maintenues à basse température (eau-glace). On scelle les ampoules et on les plonge dans le thermostat à 42° C après les avoir chauffées par le courant d'eau du robinet. Une fois l'équilibre thermique atteint (2 à 3 minutes), on sort la première ampoule qui correspondra au temps zéro ; les prélèvements suivants seront faits toutes les dix ou vingt minutes, suivant la cétone employée. Le dosage de chaque prélèvement doit se faire très rapidement et surtout dans les mêmes conditions de temps, de volume et de température. L'ampoule contenant à peu près 11 cc de mélange est refroidie à 20° à l'aide du courant d'eau du robinet, séchée extérieurement ; on prélève à l'aide d'une pipette 10 cc de ce mélange réactionnel, qui sera versé dans un bécher de 100 cc contenant 20 cc d'une solution d'iodure de potassium à 5 %, et on dose la quantité d'iode apparue à l'aide d'une solution d'hyposulfite de sodium N/40. Le volume d'hyposulfite versé pour réduire la quantité d'iode doit être déterminé avec une précision de 1/100 de cc. Pour cela, il faut verser l'hyposulfite jusqu'à la décoloration de la couleur brun foncé de l'iode ; on ajoute 1 cc d'une solution de 2 % d'empois d'ami-don quand la coloration est jaune clair et on verse l'hyposulfite par moitié ou quart de goutte jusqu'à disparition de la coloration bleu clair.

La réaction de bromation est en grande partie bloquée, par le refroidissement des ampoules à 20° et enfin l'iodure de potassium fait disparaître la quantité totale de brome existant et bloque complètement la bromation.

Bien que la vitesse d'iodation des cétones soit à peu près du même ordre de grandeur, celle-ci ne peut intervenir pour fausser le dosage, en effet, non seulement la température est nettement plus basse, mais encore la dilution est de 5 à 10 fois plus grande ; il en résulte que pendant le dosage iodométrique, la quantité d'iode fixée sur la cétone est négligeable sinon inexistante.

Calcul de k_1 (exp. bas.) par la vitesse spécifique initiale :

En général, pour la détermination de la constante expérimentale, il faut calculer la pente de la droite de $\log c_0/c$ en fonction du temps (c_0 et c étant respectivement les concentrations en cétone correspondant au temps zéro et au temps t). Mais, dans le cas particulier qui nous concerne (3 à 5 % de réaction), la vitesse spécifique initiale nous donnera des résultats aussi satisfaisants

$$V = -dc/dt = k_1 c \quad -dc/c = k_1 dt$$

$$k_1 = -dc/c : dt$$

On peut déterminer k_1 expérimental en calculant la pente dc/c en fonction du temps, ou encore la pente du pourcentage d'évolution de la réaction en fonction du temps. Cette pente a été déterminée par la méthode des barycentres (36) sur les premiers points (de .7 à 9) correspondants à l'intervalle 0-5 % de la réaction (cette droite tend à se déformer après 5 % de réaction à cause d'une trop grande consommation de brome et de formation de dibromocétone).

IV. - Vérification du mécanisme admis :-

Selon ce mécanisme (p. 12) rappelons que la vitesse de bromation basocatalysée de la cétone doit être indépendante de la concentration en brome (nous avons déjà signalé que cette vitesse de bromation indiquait simplement la vitesse de formation de l'ion carbanion).

Nous avons tout d'abord mis en évidence expérimentalement les ordres de 0 - 1 - 1 par rapport au brome, à la cétone et à l'agent basique.

La bromation basocatalysée de l'acétone dans des conditions identiques et des concentrations différentes en acétone nous a montré que la vitesse de bromation était une fonction linéaire de la concentration en cétone, c'est-à-dire : $V = k_1$ (cétone).

(cétone) = 0,0250	(CH ₃ COO Na) = 0,30
k_1 (exp.) = 0,0275	
(cétone) = 0,050	(CH ₃ COO Na) = 0,30
k_1 (exp.) = 0,0277	

Nous avons également vérifié expérimentalement l'indépendance de la vitesse de bromation par rapport à la concentration en brome. Des cinétiques effectuées dans les mêmes conditions expérimentales, mais avec des concentrations très différentes en brome, nous ont fourni des constantes de vitesse identiques aux écarts expérimentaux près pour plusieurs cétones. Nous donnons comme exemple celui de la bromation de la méthyléthylcétone :

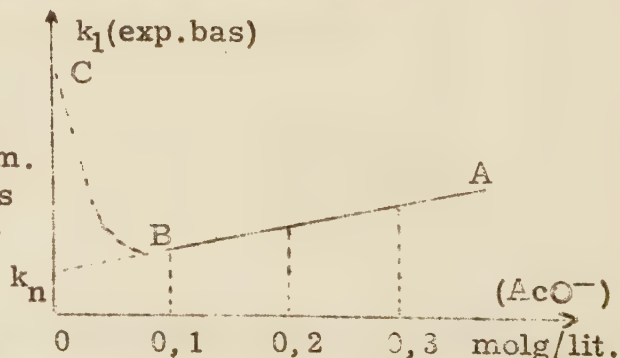
(Méthyléthylcétone) = 0,050	(CH ₃ COO Na) = 0,03
solvant : acide acétique-eau 75 % ; sel neutre : (ClO ₄ Na) = 0,45 ;	
T° 42° C.	

(brome) = 0,009	k_1 (exp.) = 0,0158
(brome) = 0,0055	k_1 (exp.) = 0,0156

Influence de la concentration de l'agent basique. -

Nous avons examiné expérimentalement la variation de la constante de vitesse expérimentale en fonction de la concentration de l'acétate de sodium (agent basique). Les cinétiques effectuées dans des conditions identiques, avec l'acétone et la méthyléthylcétone, et les concentrations en acétate de sodium variant de 0 à 0,30 en passant par 0,060- 0,12- 0,18 et 0,24 molg./litre, nous ont fourni des constantes expérimentales représentées par le schéma ci-contre ;

on constate qu'il y a une relation linéaire entre k_1 (exp.) et la concentration en agent basique à partir d'une concentration supérieure à 0,1 molg./lit. d'acétate de sodium. L'extrapolation de la droite AB nous donne la valeur k_n (constante de vitesse neutre) : en effet, quand la concentration en acétate est égale à 0, la bromation se fait suivant le mécanisme d'acidocatalyse (les protons nécessaires seront fournis par le solvant légèrement acide).



La grande pente de la ligne BC nous permet de prévoir des vitesses beaucoup plus grandes pour l'acido-catalyse. Le schéma précédent montre la validité de l'équation :

$k_1 \text{ (exp.)} = k \text{ (cin.) } (: B)$ à une constante près, c'est-à-dire qu'il est plus correct d'écrire :

$k_1 \text{ (exp.)} = k \text{ (cin.) } (: B) + k \text{ (neutre).}$

Concernant le calcul des constantes de vitesse, remarquons que si la constante expérimentale k_1 est une fonction linéaire de la concentration en acétate de sodium (si cette concentration n'est pas trop faible), elle n'est pas proportionnelle à cette concentration : c'est-à-dire qu'il est dangereux de déterminer, comme certains auteurs, la constante cinétique en divisant la constante expérimentale par la concentration en acétate de sodium. Pour déterminer d'une façon correcte cette constante cinétique, il faut pour chaque cétone construire la droite $k_1 \text{ (exp.)} = k \text{ (cin.) } \times (: B) + k \text{ (neutre)}$. La pente de cette droite nous fournira la constante cinétique. On est donc amené à faire plusieurs cinétiques pour chaque cétone avec des concentrations différentes en acétate de sodium : on obtient la constante cinétique en déterminant la pente de la droite $k_1 \text{ (exp.)}$ en fonction de $(: B)$.

Influence de la force ionique. -

Pour différentes cétones nous avons été amené à effectuer des cinétiques de bromation basocatalysées dans des conditions de force ionique légèrement variable. Nous avons au préalable montré que l'influence de la force ionique sur les vitesses de bromation baso-catalysée est extrêmement faible et les variations de vitesses observées inférieures aux erreurs d'expérience. Nous donnons pour exemple des cinétiques effectuées avec la cyclohexanone.

(Cyclohexanone) = 0,050

(Acétate de sodium) = 0,12

= 75 % ; $T^\circ = 42^\circ \text{C}$

(Brome) = 0,007

solvant = acide acétique-eau =

Cinétiques	Forces ioniques	$k_1 \text{ (exp.)}$
I	0,12	0,0525
II	0,30	0,0530
III	0,41	0,0522
IV	0,41	0,0530

Les différentes déterminations précédentes confirment bien le mécanisme proposé et nous pouvons maintenant envisager toute une gamme de cétones convenablement choisie.

V. - Etude des variations structurales. -

La majorité des cinétiques étant effectuée dans des conditions identiques, nous nous bornerons à donner quelques exemples et ensuite, pour les autres cétones, nous donnerons simplement les résultats obtenus. Nous avons choisi l'acétone comme exemple type et nous donnons en détail les résultats expérimentaux concernant six cinétiques effectuées avec elle.

Acétone.

Cinétique I : (Acétone) = 0,050 (Brome) = 0,009
(CH₃ COO Na) = 0,120 (Cl O₄ Na) = 0,30

Force ionique = 0,42 ; T° = 42° C ; solvant CH₃COOH - H₂O 75 % ;
S₂O₃Na₂ = N/20.

Temps en minute V_{S₂O₃Na₂} en cc. dV % de la réaction.

0	3,68	0	0
15	3,59	0,090	0,45
30	3,50	0,18	0,90
45	3,37	0,31	1,55
60	3,29	0,39	1,95
75	3,18	0,50	2,50

k₁ (expérimental) = 0,020

Cinétique II : (Acétone) = 0,050 (Brome) = 0,009
(CH₃COO Na) = 0,240 (ClO₄ Na) = 0,10

Force ionique = 0,34 ; solvant = CH₃COOH - H₂O 75 %
T° = 42° C ; S₂O₃Na₂ = N/20

Temps en minute V_{S₂O₃Na₂} en cc. dV % de la réaction.

0	3,66	0	0
20	3,49	0,17	0,85
40	3,30	0,33	1,65
60	3,16	0,5	2,5
90	2,90	0,76	3,8
120	2,54	1,12	5,8

k₁ (exp.) = 0,0250

Note - Voir les notations et les dimensions des constantes de vitesse p. 17.

Cinétique III : (acétone) = 0,050 (Brome) = 0,009
 (CH₃ COO Na) = 0,180 (ClO₄ Na) = 0,20

Force ionique = 0,38 ; solvant CH₃ COOH - H₂ O = 75 %
 T° 42° C ; S₂ O₃ Na₂ = N/20

Temps en minute V_{S₂ O₃ Na₂} en cc. dVen cc. % de la réaction.

0	3,73	0	0
20	3,58	0,15	0,75
40	3,43	0,30	1,50
60	3,28	0,45	2,25
90	3,03	0,70	3,50
120	2,75	0,98	4,90
165	2,33	1,40	7,0

$$k_1 (\text{exp.}) = 0,0225$$

Cinétique IV : (acétone) = 0,050 (Brome) = 0,009
 (CH₃ COO Na) = 0,30 (ClO₄ Na) = 0

Force ionique = 0,30 ; solvant CH₃ COOH - H₂ O 75 % ;
 T° = 42° C ; S₂ O₃ Na₂ = N/20

Temps en minute V_{S₂O₃Na₂} en cc. dV en cc. % de la réaction.

0	3,63	0	0
20	3,46	0,17	0,85
41	3,26	0,37	1,85
60	3,075	0,555	2,775
80	2,82	0,81	4,05
105	2,535	1,095	5,05

$$k_1 (\text{exp.}) = 0,0277$$

Cinétique V : (acétone) = 0,050 (Brome) = 0,009
 (CH₃ COO Na) = 0 (ClO₄ Na) = 0,50

Force ionique = 0,50 ; solvant CH₃ COOH - H₂ O 75 % ;
 T° = 42° C ; S₂ O₃ Na₂ = N/20 ; k₁ (exp.) = 0,0276

Cinétique VI : (acétone) = 0,050 (Brome) = 0,009
 (CH₃ COO Na) = 0,060 (Cl O₄ Na) = 0,40

Force ionique = 0,46 ; Solvant CH₃ COOH - H₂ C 75 % ;
 T° = 42° C ; S₂ O₃ Na₂ = N/20 ; k₁ (exp.) = 0,0175

La variation de k_1 (exp.) en fonction de la concentration en acétate de sodium est représentée à la page 37. Cette courbe expérimentale montre que k_1 (exp.) est une fonction linéaire de la concentration de l'acétate de sodium pour des concentrations supérieures à 0,10. (nous avons déjà signalé qu'en basocatalyse k_2 expérimental = k (cin).)

$$k_1(\text{exp.}) = k_2(\text{exp.}) (\text{Ac } \bar{\text{O}}) + k_n$$

La constante cinétique k_2 (exp.) sera calculée par la pente de la droite k_1 (exp.) en fonction de la concentration en acétate de sodium.

Ainsi, on trouve :

$$k(\text{cin.}) = 0,0428$$

pour six hydrogènes, en supposant les six hydrogènes de l'acétone équivalents et en ramenant à un hydrogène mobile, on aura :

$$k(\text{cin. } 1 \text{ H}) = 0,0071$$

Conditions expérimentales communes des cinétiques. -

La plupart des facteurs cinétiques, pour toutes les cinétiques de bromation baso-catalysées de cétones, sont communs : (solvants, température, force ionique, concentration des cétones, etc...). Le seul facteur qui varie d'une cinétique à une autre, pour une cétone donnée, est la concentration de l'agent basique. Pour éliminer autant que possible les répétitions, nous allons préciser, une fois pour toutes, ces conditions communes : solvant, le solvant utilisé est un mélange d'acide acétique-eau à 75 % (750 cc d'acide acétique + 250 cc d'eau). Température : la température commune en basocatalyse est de $41,9^\circ\text{C} \pm 0,1$ soit $315^\circ\text{K} \pm 0,1^\circ$. Force ionique : bien que l'influence de la force ionique soit très faible, nous avons travaillé avec des forces ioniques très voisines $F = 0,3 - 0,4$. (Cétones) : la concentration des cétones est égale à 0,050 pour toutes les cinétiques et de 0,0250 pour les dicétones. (Brome) : la réaction de bromation étant indépendante de la concentration en brome, nous a permis de travailler avec des solutions de concentrations différentes en brome ; toutefois, pour éliminer toutes les causes d'erreur possibles (tension de vapeur, etc...) nous avons utilisé des concentrations en brome comprises entre 0,0040 et 0,0090.

Note - Nous exposerons à la fin de ce chapitre les différentes causes d'erreurs, la précision et les limites d'erreurs concernant les constantes de vitesse déterminées.

Diéthylcétone.

Cinétiques	Concentration en acétate de Na	k_1 (exp.)
I	0,12	0,00742
II	0,18	0,00780
III	0,24	0,00816
IV	0,30	0,00860
V	0,030	0,0090
VI	0,0	0,0150

k (cin.) = 0,0065 pour quatre hydrogènes supposés équivalents.
Pour un hydrogène mobile k (cin. 1 H) = 0,00162.

Ethylméthylcétone.

Cinétiques	$\text{CH}_3 \text{ COO Na}$	k_1 (exp.)
I	0,00	0,0255
II	0,030	0,0158
III	0,060	0,0139
IV	0,120	0,0144
V	0,210	0,0163
VI	0,30	0,0181

k (cin.) = 0,0211 pour 5 hydrogènes. En supposant les cinq hydrogènes équivalents, la constante cinétique rapportée à l'hydrogène k (cin. 1 H) = 0,00422.

Si on prend la diéthylcétone comme base de comparaison, en lui attribuant la vitesse 1, on aura des vitesses relatives suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Et} - \text{CO} - \text{Et} &= 1 ; \text{Et} - \text{CO} - \text{Me} = 2,6 ; \\ \text{Me} - \text{CO} - \text{Me} &= 4,4. \end{aligned}$$

Ces vitesses relatives sont rapportées évidemment à un hydrogène mobile ; ainsi, on voit que chaque hydrogène d'un méthyle est 4,4 fois plus mobile que celui d'un éthyle. Dans l'éthylméthylcétone, les hydrogènes n'étant pas de même mobilité, 2,6 représente la mobilité moyenne des cinq hydrogènes, peu éloignée de la vitesse relative calculée sur la base d'une additivité, à savoir :

$$(3 \times 4,4 + 1 \times 2) : 5 = 3$$

Note : Voir les notations et les dimensions des constantes de vitesse
p. 17.

Chloro-2-diéthylcétone. -

(CH ₃ COO Na)	= 0,120	k ₁ (exp.)	= 0,0065
" " "	= 0,30	" "	= 0,0135
" " "	= 0,210	" "	= 0,010
" " "	= 0,00	" "	= 0,0030

Ici, pour calculer la constante cinétique relative à un hydrogène, nous négligeons les deux hydrogènes du carbone non chloré (qui sont nettement moins mobiles) et nous ne prenons en considération que celui du carbone chloré, d'où : k (cin. 1 H) = 0,0388. Vitesse relative = 24.

Remarque : Les deux hydrogènes alpha-cétoniques du carbone non chloré, que nous venons de négliger, ont certainement une mobilité plus grande que ceux de la diéthylcétone ($2 \times 1 = 2$). Nous verrons plus loin que l'effet inductif du chlore n'agit pas seulement sur les hydrogènes alpha-cétoniques du carbone chloré, mais également sur les hydrogènes alpha-cétoniques du carbone non chloré en position 3 par rapport au chlore, avec une intensité cependant plus faible. Il en résulte que nos évaluations sont discutables. En l'absence de moyens d'appréciation plus précis, nous les retiendrons cependant, en nous réservant de les affiner si nécessaire. Bien qu'il soit très difficile de déterminer quantitativement l'influence de l'effet inductif d'un atome de chlore sur la mobilité des hydrogènes alpha-cétoniques en position 3 par rapport au carbone chloré, nous verrons dans la discussion des résultats comment nous nous sommes arrangé pour évaluer approximativement cette influence pour des cas particuliers.

Chloracétone. -

(CH ₃ COO Na)	= 0,12	k ₁ (exp.)	= 0,126
" " "	= 0,30	" "	= 0,360

Ici, encore, nous ne considérons que les deux hydrogènes du carbone chloré et négligeons les trois hydrogènes du carbone non chloré, pour évaluer la constante cinétique relative à un hydrogène : k (cin. 1 H) = 0,65. Vitesse relative = 400. Nous signalons encore que l'influence du chlore sur les 3 hydrogènes du méthyle n'est pas absolument négligeable, mais que la mobilité de ces trois hydrogènes est nettement plus faible que celle de deux hydrogènes du carbone chloré.

Di-n-propylcétone :

$$\begin{array}{ll} (\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,120 & k (\text{exp.}) = 0,00624 \\ " \quad " \quad " = 0,30 & k (\text{exp.}) = 0,0070 \end{array}$$

$k (\text{cin.}) = 0,0042$, et en supposant les 4 hydrogènes identiques, la constante cinétique ramenée à l'hydrogène est :

$$k (\text{cin. 1 H.}) = 0,00105$$

$$\text{Vitesse relative} = 0,65.$$

Diisopropylcétone.

Pour cette cétone, la variation de l'avancement de la réaction, c'est-à-dire dc/c n'est pas une fonction linéaire du temps pour les premiers pour cent de la réaction. Tout se passe comme s'il existait dans cette cétone une "impureté rapide" de deux à trois pour cent. Ces résultats sont reproductibles quel que soit l'origine de notre cétone (préparée au laboratoire par nous-mêmes, produit Fluka rectifié) ; la possibilité d'une petite quantité d'énol libre vient immédiatement à l'esprit, mais ne trouve pas de confirmation dans les derniers résultats connus concernant les taux d'énol (SCHWARZENBACH (43) qui ne comprend pas de cétones à H tertiaires, par exemple le pourcentage d'énol de $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ est $2,5 \cdot 10^{-4}$). Mais nous ne disposons encore pas actuellement de renseignements précis concernant $i\text{Pr} - \text{CO} - i\text{Pr}$.

Il en résulte qu'il est impossible de déterminer les constantes expérimentales avec une précision satisfaisante ; toutefois, les différentes cinétiques effectuées avec la diisopropylcétone nous ont permis de déterminer approximativement la constante de vitesse et la vitesse relative, en utilisant les résultats non pas entre 0 et 5 %, mais entre 2 et 5 %. La vitesse relative 0,5 ainsi calculée peut être considérée comme un ordre de grandeur.

Les cétones aliphatiques à chaînes ramifiées en alpha présentent la même anomalie que dans le cas précédent vis-à-vis des cétones aliphatiques à chaîne normale ; la consommation de brome est irrégulière pour ces cétones et dc/c n'est plus linéaire en fonction du temps, pour les premiers pour cent de la réaction. Nous avons observé ces anomalies pour la diisopropyle, isopropylméthyle et tertiobutylméthylcétone. Par contre, la isobutylméthylcétone (le groupement isopropyle étant en position 3 du carbonyle) se comporte exactement comme les cétones à chaîne normale. Les constantes de vitesse ont été déterminées pour ces cétones avec une imprécision plus grande que nous évaluons, bien que difficile à chiffrer, de l'ordre de 3 à 5 %.

Isopropylméthylcétone.

$$(\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,12 \quad k_1 (\text{exp.}) = 0,0172$$

$$(\text{CH}_3 \text{ COC Na}) = 0,30 \quad k_1 (\text{exp.}) = 0,020$$

$k (\text{cin.}) = 0,0155$ pour 4 hydrogènes, en supposant les 4 hydrogènes équivalents, on aura : vitesse relative ramenée à l'hydrogène = 2,4. En négligeant le 4ème hydrogène (celui de l'isopropyle étant beaucoup moins mobile), la vitesse relative ramenée à un hydrogène = 3.

Tertiobutylméthylcétone.

$$(\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,12 \quad k_1 (\text{exp.}) = 0,010$$

$$\text{" " " " } = 0,21 \quad \text{" " " " } = 0,0111$$

$$\text{" " " " } = 0,30 \quad \text{" " " " } = 0,0120$$

$k (\text{cin.}) = 0,0111$; ici, les trois hydrogènes sont identiques et la constante cinétique ramenée à un hydrogène $k (\text{cin. 1 H}) = 0,0037$; Vitesse relative = 2,28.

Méthyl-3-chlore-3-butanone-2 :

$$(\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,12 \quad k_1 (\text{exp.}) = 0,00618$$

$$\text{" " " " } = 0,30 \quad \text{" " " " } = 0,012$$

$k (\text{cin.}) = 0,0322$, et pour un hydrogène $k (\text{cin. 1 H}) = 0,0107$; Vitesse relative = 6,6

Benzylméthylcétone.

$$(\text{CH}_3 \text{ COC Na}) = 0,12 \quad k_1 (\text{exp.}) = 0,0287$$

$$\text{" " " " } = 0,30 \quad \text{" " " " } = 0,0613$$

$k (\text{cin.}) = 0,181$, en supposant les cinq hydrogènes équivalents, la constante cinétique ramenée à un hydrogène est $k (\text{cin. 1 H}) = 0,0362$, et en négligeant les trois hydrogènes du méthyle et ne considérant que les deux hydrogènes du benzyle (qui sont beaucoup plus mobiles que les premiers) la constante cinétique ramenée à un hydrogène sera $k (\text{cin. 1 H}) = 0,0905$; les vitesses relatives seront : 22,5 en considérant les cinq hydrogènes équivalents, et 56 si on néglige les trois hydrogènes du méthyle.

Cyclohexanone :

$$(\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,12 \quad k_1 (\text{exp.}) = 0,0525$$

$$\text{" " " " } = 0,30 \quad \text{" " " " } = 0,0618$$

$k (\text{cin.}) = 0,0533$, pour 4 hydrogènes et pour 1 hydrogène : $k (\text{cin. 1 H}) = 0,0133$; Vitesse relative = 8,2.

Cyclopentanone.

$(\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,30$ $k_1 (\text{exp.}) = 0,062$
 " " " = 0,12 " " = 0,035
 $k (\text{cin.}) = 0,150$, et pour 1 hydrogène $k (\text{cin. 1 H}) = 0,0375$;
 Vitesse relative = 23.

Cis-decalone-2.

$(\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,12$ $k_1 (\text{exp.}) = 0,050$
 " " " = 0,30 " " = 0,059
 $k (\text{cin.}) = 0,050$, et pour un hydrogène : $k (\text{cin. 1 H}) = 0,0125$;
 Vitesse relative = 7,7.

Cis-hydrindanone-5.

$(\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,12$ $k_1 (\text{exp.}) = 0,0768$
 " " " = 0,30 " " = 0,0895
 $k (\text{cin.}) = 0,701$, et pour un hydrogène : $k (\text{cin. 1 H}) = 0,0175$;
 Vitesse relative = $10,5 \pm 0,5$.

Méthyl - 3 - cyclohexanone.

$(\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,12$ $k_1 (\text{exp.}) = 0,0382$
 " " " = 0,30 " " = 0,0482
 $k (\text{cin.}) = 0,0555$, et pour un hydrogène : $k (\text{cin. 1 H}) = 0,0139$;
 Vitesse relative = 8,6.

Tertiobutyl-3-cyclohexanone.

$(\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,12$ $k_1 (\text{exp.}) = 0,0425$
 " " " = 0,30 " " = 0,0518
 $k (\text{cin.}) = 0,0516$, et pour un hydrogène : $k (\text{cin. 1 H}) = 0,0129$;
 Vitesse relative = 8.

Méthyl-2-cyclohexanone.

$\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,12$ $k_1 (\text{exp.}) = 0,020$
 " " " = 0,3 " " = 0,0215
 $k (\text{cin.}) = 0,00833$, et pour un hydrogène : $k (\text{cin. 1 H}) = 0,00277$;
 Vitesse relative = 1,7.

Note : Voir les notations et les dimensions des constantes de vitesses
 p. 17.

Cyclohexanedione -1-4.

Concentration en dicétone = 0,025 au lieu de 0,050 pour les monocétones.

$(\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,12$ $k_1 (\text{exp.}) = 0,116$
 " " " " = 0,30 " " " = 0,288
 $k (\text{cin.}) = 0,955$, et pour un hydrogène : $k (\text{cin. 1 H}) = 0,239$;
 Vitesse relative = 147.

Acétonylacétone.

$(\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,12$ $k_1 (\text{exp.}) = 0,0097$
 " " " " = 0,30 " " " = 0,0162
 $k (\text{cin.}) = 0,0360$, et pour un hydrogène : $k (\text{cin. 1 H}) = 0,0072$;
 Vitesse relative = $4,5 \pm 0,5$.

Pour ces deux cinétiques, on trouve une variation très rapide de dc/c en fonction du temps à partir de 3 % de réaction, la dibromation doit intervenir d'une manière plus marquée.

Camphre.

$(\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,12$ $k_1 (\text{exp.}) = 0,000335$
 " " " " = 0,30 " " " = 0,000425
 $k (\text{cin.}) = 0,0005$, et pour un hydrogène : $k (\text{cin. 1 H}) = 0,00025$;
 Vitesse relative = 0,15.

Trans-hydrindanone-5.

$(\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,12$ $k_1 (\text{exp.}) = 0,090$
 " " " " = 0,30 " " " = 0,0964
 $k (\text{cin.}) = 0,0355$, et pour un hydrogène : $k (\text{cin. 1 H}) = 0,0089$;
 Vitesse relative = 5,5.

Cis-bicyclo (3-3-0) octanone -3.



$(\text{CH}_3 \text{ COO Na}) = 0,12$ $k_1 (\text{exp.}) = 0,0624$
 " " " " = 0,30 " " " = 0,110
 $k (\text{cin.}) = 0,263$, et pour un hydrogène : $k (\text{cin. 1 H}) = 0,0657$;
 Vitesse relative = 40,6

Note - La nomenclature adoptée pour les bicyclooctanones est celle de VON BAEYER (44,45).

Trans-bicyclo (3-3-0) octanone-3.



$$\begin{aligned} (\text{CH}_3 \text{ COO Na}) &= 0,12 \\ &= 0,30 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k_1 (\text{exp.}) &= 0,0027 \\ &= 0,0046 \end{aligned}$$

$k (\text{cin.}) = 0,0105$, et pour un hydrogène : $k (\text{cin. 1 H}) = 0,00262$;
vitesse relative = 1,6.

Cis-bicyclo (3-3-0) octanone 2.



$$\begin{aligned} (\text{CH}_3 \text{ COO Na}) &= 0,12 \\ \text{" " " " } &= 0,30 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k_1 (\text{exp.}) &= 0,0267 \\ \text{" " " " } &= 0,0428 \end{aligned}$$

$k (\text{cin.}) = 0,089$. Les trois hydrogènes en alpha n'étant pas identiques (l'hydrogène tertiaire est nettement moins mobile que les 2 hydrogènes secondaires), on aura :

Vitesse relative	(	18,5	en considérant 3 hydrogènes mobiles.
ramenée à l'hydro-	(	27,5	" " 2 " "
gène.			

Précision des résultats. -

Nous avons signalé, chaque fois qu'il était nécessaire, les imprécisions concernant certaines constantes de vitesse, en particulier pour les cétones aliphatiques ramifiées en alpha du carbonyle ; nous allons essayer maintenant de préciser les différentes causes d'erreur et d'évaluer la précision des résultats obtenus.

Les différentes causes d'erreur :

Les erreurs peuvent provenir :

- 1) de causes inhérentes aux méthodes de mesure ;
- 2) des solutions étalons ;
- 3) des mesures volumétriques ;
- 4) du calcul de constantes de vitesse par la pente de la "meilleure" droite passant à travers une série de points.

C'est certainement la première cause d'erreur qui est la plus importante ; la dibromation de la bromocétone formée doit entraîner des erreurs importantes, qui sont d'ailleurs très difficiles à contrôler. C'est pour cela que nous sommes tenus de déterminer les conditions expérimentales sur les tous premiers pour cent de la réaction.

Les erreurs dûes aux solutions étalons et aux instruments volumétriques sont presque négligeables ; en effet, les pipettes et les burettes sont étalonnées avec une précision de 1 à 2/1000 et l'iodate de potassium se trouve avec une pureté de 99,8 %. Enfin, pour minimiser l'erreur due au calcul de constante de vitesse par la pente de la "meilleure" droite, nous avons appliqué la méthode des barycentres (36) qui donne des résultats très satisfaisants.

Précisions des constantes de vitesse :

Constantes expérimentales k_1 : Chaque cinétique a été doublée ou triplée jusqu'à concordance satisfaisante des constantes expérimentales. Nous avons obtenu, en général, des constantes expérimentales (k_1 exp.) reproductibles de 1 à 2 % près. Cette imprécision devient plus grande pour certaines cétones comme l'acétonyl-acétone dont la constante de vitesse est donnée à plus ou moins 3 % ; elle sera de l'ordre de 3 à 5 % pour les cétones aliphatiques ramifiées en alpha.

Con stantes cinétiques : Les constantes cinétiques sont calculées (en basocatalyse) par les pentes des droites k_1 (exp.) en fonction de la concentration d'acétate de sodium. Une erreur de 1 à 2 % sur chaque constante expérimentale est capable d'entraîner une erreur de 3 à 5 % sur la valeur de la constante cinétique et également sur la vitesse relative. Cette erreur finale sera d'ailleurs, d'autant plus importante que la pente de k_1 (exp.) en fonction de la concentration d'acétate de potassium est plus faible.

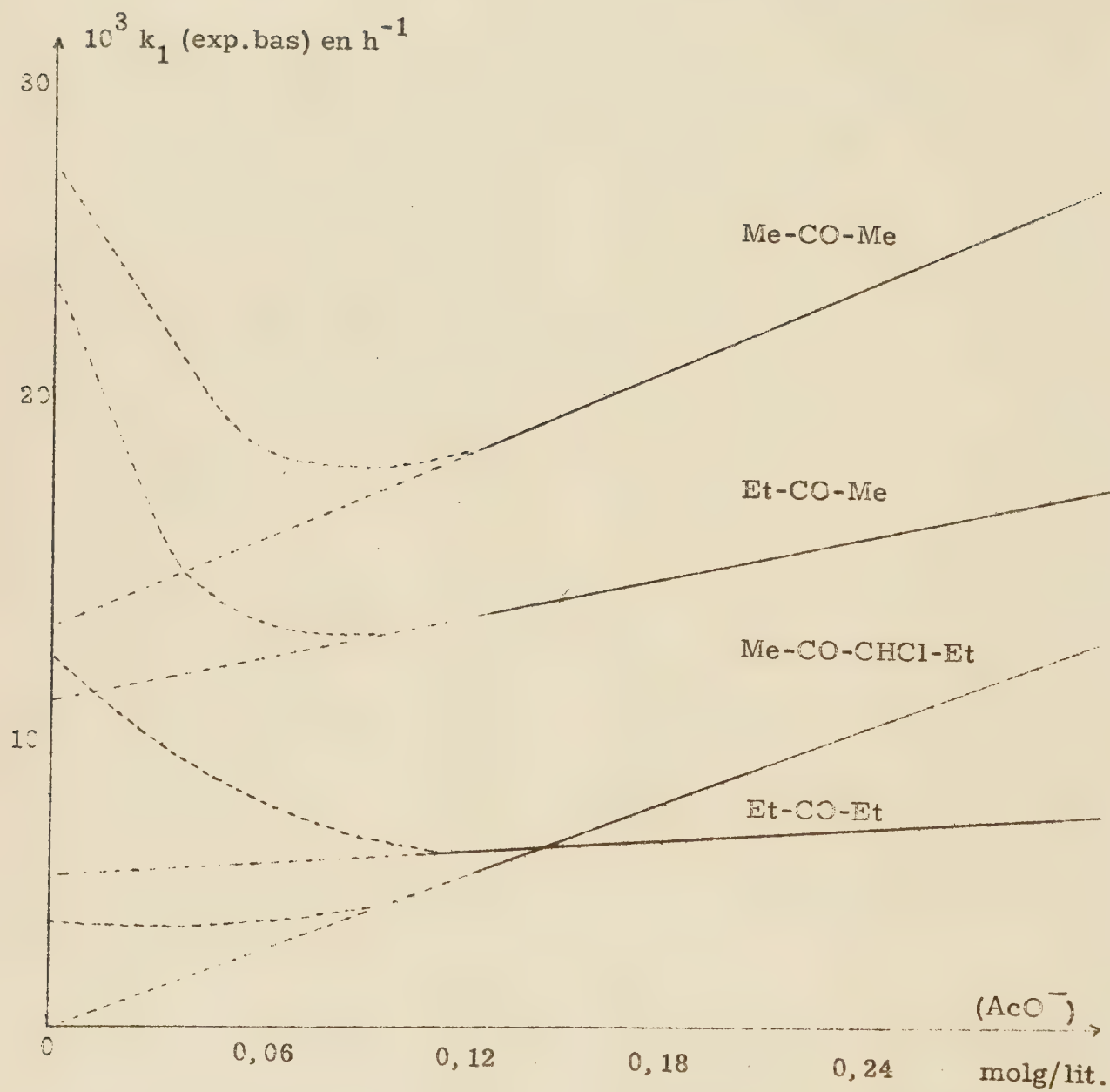
En résumé, nous pouvons évaluer à 3 % pour les cétones "rapides" et de 3 à 5 % pour les cétones "lentes", les erreurs maxima commises sur les valeurs de vitesses relatives.

Malgré leurs valeurs très élevées, ces pourcentages d'erreur maxima n'interviennent pratiquement pas dans la discussion des résultats. En effet, les constantes de vitesse de deux cétones ne peuvent nous apporter des renseignements utiles que si l'une d'elle est plusieurs fois plus grande ou plus petite que l'autre. On voit ainsi comment une erreur de 5 % sur la vitesse relative peut paraître insignifiante.

Le tableau suivant représente l'ensemble des résultats obtenus en basocatalyse.

Cétones	k(cin.bas)	k(cin.bas.1H)	Vitesses relatives rapportées à un hydrogène mobile	
Et-CO-Et	0,0065	0,00162		1
Me-CO-Me	0,0428	0,0071		4,4
Me-CC-Et	0,0211	0,00422		2,6
nPr-CO-nPr	0,0042	0,00105		0,65
iPr-CO-Me	0,0155	0,00387	pour 4 H (	2,4
iPr-CO-iPr	-	-	pour 3 H (	3
iBut-CC-Me	0,0220	0,0044		0,5
tBut-CC-Me	0,0111	0,0037		2,7
Me-CO-CH ₂ Cl	1,30	0,65		2,28
Et-CO-CHCl-Me	0,0388	0,0388		400-350
(Me) ₂ Cl-C-CO-Me	0,0322	0,0107		24-18
Me-CO-CH ₂ -CH ₂ -CO-Me	0,036	0,0072		6,6
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CO-Me	0,181	(0,0362	pour 5 H (	4,5
		(0,0905	pour 2 H (	22,5
Cyclohexanone	0,0533	0,0133		56
Cis-decalone-2	0,05	0,0125		8,2
Cis-hydrindanone-5	0,0701	0,0175		7,7
Trans-hydrindanone-5	0,0355	0,0089		10,5
Cyclopentyl-4-cyclohexanone	0,0773	0,0193		5,5
Methyl-3-cyclohexanone	0,0555	0,0139		12
tBut-3-cyclohexanone	0,0516	0,0129		8,3
Me-2-cyclohexanone	0,00833	(0,00277	pour 3 H (	8
		(0,00416	pour 2 H (	1,7
Cyclohexanedione-1-4	0,955	0,239		2,5
Camphre	0,0005	0,00025		147
Cyclopentanone	0,150	0,0375		0,15
Cis-bicyclo(3-3-0)octanone-3	0,263	0,0657		23
Trans-bicyclo(3-3-0)octanone-3	0,0105	0,00262		40,6
Cis-bicyclo(3-3-0)octanone-2	0,089	(0,0296	pour 3 H (	1,6
		(0,0445	pour 2 H (	18,5
				27,5

Les constantes de vitesse k (cin.bas.) et k (cin.bas. 1 H) sont exprimées en heures⁻¹ molg⁻¹/lit.



Variation de k_1 (exp. bas) en fonction de la concentration en acétate de sodium.

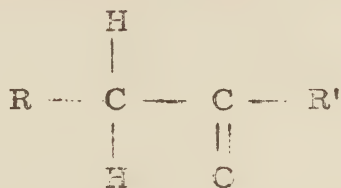
VI. - DISCUSSION DES RESULTATS.

L'ensemble des résultats obtenus montre une nette différence entre le comportement des cétones aliphatiques et celui des cétones cyclaniques, qui doivent pour la plupart être comparées à la diéthylcétone. Nos premiers résultats (6) avaient suggéré, et ceux-ci confirment, que pour les cétones aliphatiques, le seul effet inductif est capable d'interpréter les variations de vitesses observées. Au contraire, dans la série cyclanique, ceux-ci sont insuffisants et d'autres facteurs de réactivité sont nécessaires pour cette interprétation.

Pour les dégager, nous avons abordé cette discussion par les cétones aliphatiques et l'avons ensuite étendue aux cétones cyclaniques.

Cétones et chlorocétones aliphatiques :

Les variations de vitesse de bromation observées pour la plupart des cétones de cette série, s'interprètent par l'intervention de l'effet inductif des substituants. En effet, suivant que R dans la formule ci-après est un groupement attracteur ou donneur d'électrons



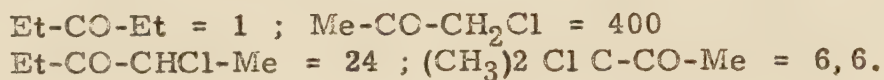
les hydrogènes alphacétoniques ont un caractère positif plus ou moins marqué, et sont donc plus ou moins susceptibles d'être protonisés, ce qu'implique le processus dont nous mesurons la vitesse.

Nous trouvons des résultats parallèles à ceux d'EVANS dans une série de cétones aliphatiques à chaîne normale et symétrique

$$\begin{array}{l}
 \text{Et-CO-Et} = 1 \quad ; \quad \text{Et-CO-Me} = 2,6 \quad ; \quad \text{Me-CO-Me} = 4,4 \quad ; \\
 \text{nPr-CO-nPr} = 0,65 \quad ; \quad \text{iPr-CO-iPr} = 0,5
 \end{array}$$

Ces premiers résultats montrent que les hydrogènes alphacétoniques primaires sont plus mobiles que les hydrogènes secondaires et encore plus que les hydrogènes tertiaires.

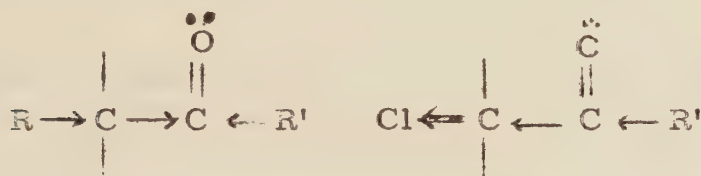
On peut interpréter de la même manière les vitesses considérables des chlorocétones vis-à-vis de celles de cétones non halogénées correspondantes. En effet, ici l'effet inductif du chlore (attracteur d'électrons) favorise largement la formation de l'ion carbanion et la vitesse de bromation s'en trouve grandement accélérée :



On note que la vitesse de bromation des chlorocétones dépend beaucoup de la nature du chlore suivant qu'il est primaire, secondaire ou tertiaire, cette vitesse subit des variations considérables. (Cela peut être extrêmement utile pour déterminer la position du chlore dans une chlorocétone. C'est ainsi que nous avons mis en évidence l'emplacement du chlore dans les produits de chloration de l'isopropylméthylcétone). Enfin, si l'on compare les vitesses relatives des deux cétones suivantes : $(\text{CH}_3)_3\text{C-CO-Me} = 2,28$; $(\text{CH}_3)_2\text{ClC-CO-Me} = 6,6$, l'effet inductif peut encore interpréter cette différence, malgré l'emplacement lointain du chlore, son effet se fait sentir et les hydrogènes du méthyl deviennent ainsi plus mobiles.

Nous avons déjà signalé que l'effet inductif du chlore devait pouvoir agir sur les hydrogènes alphacétoniques en position 3 du carbone chloré à un degré plus faible que ceux du carbone chloré. L'exemple précédent nous donne une idée quantitative de cette influence qui se traduit par un facteur 3 sur la mobilité de chaque hydrogène du méthyle. Il est très difficile de généraliser et donc de maintenir ce facteur 3 pour les autres chlorocétones (chloracétone, chloro-2-diéthylcétone). Mais en l'absence de tout autre moyen de calcul précis, nous préférons évaluer approximativement la mobilité des hydrogènes alphacétoniques en position 3 du carbone chloré, que la négliger. Ainsi, la vitesse relative de la chloracétone, compte tenu des hydrogènes du méthyle, sera approximativement 350 au lieu de 400 et la vitesse relative de la chloro-2-diéthylcétone deviendrait 18 au lieu de 24. Ce qui signifie très approximativement, par exemple pour la chloro-2-diéthylcétone, que l'effet inductif du chlore multiplie par 18 les mobilités de l'hydrogène porté par le carbone chloré, alors que ce facteur de multiplication n'est que de 3 pour les hydrogènes en position 3, du carbone chloré. Bien entendu, un facteur 18 au lieu d'un facteur 24 dans le cas de la chloro-2-diéthylcétone ou un facteur de 350 au lieu de 400 pour la chloracétone ne modifie pas les conclusions dégagées qui ne font intervenir que de "grandes différences".

Remarque. - Bien que les constantes de vitesse baso-catalysées des chlorocétone soient nettement plus élevées que celles des cétones non halogénées correspondantes, les constantes de vitesse neutres qui s'obtiennent en extrapolant les droites de k_1 (exp.) en fonction de la concentration en acétate de sodium sont plus faibles que celles des cétones correspondantes. Ceci peut être facilement expliqué par le mécanisme de bromation acido-catalysé. En effet, en l'absence des ions acétates et en milieu eau-acide acétique, c'est-à-dire en milieu faiblement acide, la bromation se fait suivant le mécanisme de la catalyse acide. La vitesse d'énolisation ou bromation dépend de la constante de basicité des cétones ou chlorocétone employées. Le schéma suivant fait prévoir que la formation d'acides conjugués est nettement défavorisée pour des chlorocétone vis-à-vis des cétones, ou autre - ment dit, les chlorocétone ont une affinité plus faible pour attirer un proton que les cétones elles-mêmes.



Il en résulte qu'on peut prévoir en milieu nettement acide que la bromation des chlorocétone est encore plus fortement défavorisée (ce qui a son importance au point de vue préparatif. Il est bien connu que pour préparer des halocétone et pour empêcher la formation des di-halocétone, on a intérêt à travailler en milieu neutre ou légèrement acide.)

A côté de la série aliphatique, une cétone désaturée la benzyl-méthyl-cétone nécessite d'autres considérations :

Et-CO-Et = 1 ; Et-CO-Me = 2,6 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Me} = 2,7$
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Me} = 56$ ou 22,5 selon le nombre d'hydrogène actifs considérés (2 hydrogènes ou 5 hydrogènes).

L'éthylméthylcétone et l'isobutylméthylcétone ont des vitesses voisines, ce qui paraît normal. Par contre, la vitesse de la benzylméthylcétone est nettement plus élevée : ceci est interprété de façon suivante : l'effet de conjugaison du noyau aromatique stabilise la forme énolique conjuguée et comme l'état de transition a un certain caractère de forme énolique, celui-ci se trouve stabilisé à son tour ; les hydrogènes alphacétoniques s'en trouvent nettement plus mobiles.

Il faut remarquer que l'effet inductif du noyau benzénique (attracteur d'électrons) peut être plus ou moins responsable de cette accélération. La superposition de l'effet électromère et inductif n'est pas à priori à écarter, mais il est difficile de se prononcer ici sur la prédominance de l'un par rapport à l'autre.

Cétones de la série cyclanique :

I. - Et-CO-Et = 1 ; Cyclohexanone = 8,2 ;
Cyclopentanone = 23.

On constate sur cet exemple fondamental une accélération de vitesse de bromation pour les cétones cyclaniques, plus importante pour le cycle à cinq éléments que pour le cycle à six éléments. Il est tout à fait certain que ces variations considérables ne peuvent être expliquées par le seul effet inductif qui doit être à peu de chose près le même pour ces 3 produits. D'autres variations structurales confirment ces premiers résultats expérimentaux.

II. - Et-CO-Et = 1 ; Cyclohexanone = 8,2 ;
Méthyl-2-cyclohexanone = 1,7 ; Méthyl-3-cyclohexanone = 8,6 ;
tBut-3-cyclohexanone = 8.

On constate ici que les substitutions en position 3 n'entraînent pas des variations sensibles sur la vitesse de bromation dans le cycle à 6 éléments. Par contre, les substitutions en position 2 entraînent des diminutions importantes de vitesse de bromation. Cette diminution peut être en partie due à l'effet inductif du méthyle, comme celle que nous avons observée entre Et-CO-Et et i Pr-Co-iPr.

III. - Dans la série des cyclohexanones accolées à un cycle à cinq ou six éléments des variations de vitesse ont été observées :

Et-CO-Et = 1 ; cyclohexanone = 8,2 ; cis-décalone-2 = 7,7 ;
cis-hydrindanone-5 = 10,5 ; trans-hydrindanone-5 = 5,5 ,
mais la seule caractéristique nette est que l'accélération cyclohexanique (facteur environ 8) est conservée : les écarts dans un domaine d'environ + 20 % et - 30 % de ce chiffre n'ont pas encore pour nous de signification nette.

IV. - L'intervention déterminante des interactions de non liaison entre hydrogène protonisable et atome voisin a été proposée pour interpréter les résultats suivants : nous discuterons à partir du tableau ci-après :

Et-CO-Et	= 1	trans-bicyclo (3-3-0) octanone-3 =	1, 6
Cyclohexanone	= 8, 2	cis-bicyclo (3-3-0) octanone-2 =	18, 5 - 27, 5
Cyclopentanone	= 23	cis-hydrindanone-5 =	10, 5
cis-bicyclo (3-3-0)		trans-hydrindanone-5 =	5, 5
octanone-3	= 41		

Les résultats représentés dans le tableau IV sont considérés comme constituant une indication en faveur du rôle déterminant de ces interactions de non liaison entre l'hydrogène protonisable et les substituants voisins : les vitesses sont d'autant plus importantes que ces interactions sont plus marquées dans l'état initial. En effet, le départ du proton, c'est-à-dire la formation du carbanion, étape déterminante de la vitesse de réaction, est d'autant plus facile que ces conditions sont réalisées.

Ainsi, la cyclopentanone ayant toutes ses liaisons (C-H) vis-à-vis réagit plus rapidement que la cyclohexanone où les liaisons (C-H) sont en opposition. En effet, il faut aussi tenir compte du fait que dans la cyclohexanone existe une interaction H/O. (C-H et C = O sont vis-à-vis) tandis que dans la cyclopentanone, il n'y a pas d'interaction H/O. Cependant, la somme des interactions doit être plus importante en C5 qu'en C6, comme le montre l'empêchement à la libre rotation (47, 48) (3.000 calories pour CH₃-CH₃) (et 1.000 calories pour CH₃-CO-CH₃).

La cis-bicyclo (3-3-0) octanone-3 réagit plus vite (41) que la cyclopentanone (23) conformément à une interaction -H/-R de la première et -H/-H dans la seconde, en accord avec l'empêchement à la libre rotation (3.000 calories pour CH₃-CH₃ et 3.200 - 3.600 calories pour CH₃-CH-(CH₃)₂.)

La trans-bicyclo (3-3-0) octanone-3 (1, 6) réagit bien plus faiblement que la cyclopentanone, le gauchissement important du cycle diminue les interactions de non-liaison, de plus la tension élevée du cycle doit défavoriser la formation de l'ion carbanion, ce qui entraîne une forte diminution de vitesse de bromation, l'état de transition ayant un certain caractère de carbanion.

La cis-bicyclo (3-3-0) octanone-2 possède trois hydrogènes alphacétoniques (un hydrogène en position 1 et deux hydrogènes en 3). Les trois hydrogènes ne sont pas équivalents, l'hydrogène en position 1 (tertiaire) est bien moins mobile que les deux autres hydrogènes (comme nous l'avons déjà signalé pour la diisopropylcétone ou méthylisopropylcétone). La vitesse relative de cette cétone est

égale à 18,5 si l'on considère les trois hydrogènes mobiles et 27 si l'on considère les deux hydrogènes mobiles secondaires. Si l'on considère approximativement l'intervention de l'hydrogène tertiaire égale à la moitié de celle d'un hydrogène secondaire, on trouve une vitesse relative égale à 23, c'est-à-dire celle de la cyclopentanone. Les valeurs des vitesses relatives des deux hydrindanones cis (10,5) et trans (5,5) sont compatibles avec l'intervention d'interaction de non liaison, comparables à celles qui existent dans le cyclohexanone (8,2). Mais le plissement du noyau à six éléments accolé au cycle à cinq éléments, écarte ces structures du cycle en C6 libre et rend les écarts observés admissibles : leur justification précise ne nous apparaît pas, notamment en raison de l'absence de connaissances géométriques satisfaisantes sur ces structures.

V. - La vitesse de bromation baso-catalysée de la cyclohexanedione étant extrêmement grande (147), nous avons jugé utile de déterminer la constante de vitesse de la dicétone correspondante dans la série aliphatique, c'est-à-dire l'acétonylacétone.

Et-CO-Et = 1 ; acétonylacétone = 4,5 ; cyclohexanedione = 147.

Cette accélération est donc spécifiquement liée à la structure cyclohexanedionique et non pas à la présence d'un dipôle dans la molécule. Il faut remarquer que si, par exemple, cette cétone est, en grande partie, sous forme énolique en présence du brome, nous obtenons immédiatement une bromocétone, et alors 147 indiquerait la vitesse de bromation de la bromocétone correspondante ce qui ne serait pas inacceptable. Mais il est fort improbable que le coefficient de énol/cétone pour cette dicétone soit aussi élevé.

Il est plus satisfaisant d'admettre que la configuration de "bateau intermédiaire" de cette cétone (JULLIEN & LAMATY) (46) implique à la fois des interactions $-H/-H$ et $-H/=O$ qui justifient cette mobilité.

CONCLUSION. -

Le mécanisme antérieurement introduit et vérifié par nous, pour la réaction de bromation baso-catalysée des cétones suppose que la vitesse de bromation des cétones et chlorocétones est la vitesse de formation de l'ion carbanion.

Chaque fois que cette formation est favorisée dans une molécule par un facteur réactionnel quelconque, la vitesse de bromation s'en trouve également accélérée. Ainsi, les groupements attracteurs d'électrons comme les halogènes favorisent grandement la formation du carbanion et nous avons trouvé des vitesses considérables pour les chloracétone. Par contre, les donneurs d'électrons (les groupements alcoyles, par exemple), défavorisent la formation de l'ion carbanion et défavorisent également la bromation baso-catalysée. Les vitesses de bromation seront d'autant plus faibles que le donneur d'électrons est plus efficace.

Isopropyle > Ethyle > Méthyle

ce qui revient à dire que d'une façon générale les hydrogènes primaires sont plus mobiles que les hydrogènes secondaires et encore plus mobiles que les hydrogènes tertiaires.

Pour les chlorocétone, les hydrogènes appartenant à une chlorocétone avec un chlore primaire sont plus mobiles que les hydrogènes appartenant à une chlorocétone avec un chlore secondaire. Pour une chlorocétone à un chlore tertiaire, l'effet inductif du chlore se fait encore sentir sur les hydrogènes en position 3 du carbone chloré, mais l'accélération est évidemment beaucoup plus faible. A part l'effet inductif, d'autres effets électroniques se manifestent comme pour la benzylméthylcétone où le noyau aromatique intervient par effet électromère comme nous l'avons observé.

En série cyclanique, d'autres facteurs de réactivité doivent intervenir pour justifier l'augmentation des vitesses de bromation et la facilité de formation de l'ion carbanion : les variations considérables de ces vitesses ne peuvent pas être interprétées par le seul effet inductif. Il semble que les interactions de non liaison dans l'état initial dominant de loin les autres facteurs réactionnels, dans ces réactions baso-catalysées ; en tout cas, elles constituent l'interprétation satisfaisante la plus simple.

D'une façon générale, il apparaît que les cétones cyclaniques ont des vitesses de bromation bien plus élevées que celles de la série aliphatique. Des cétones à noyau à 5 éléments ont des vitesses supérieures à celles de noyau à six éléments ; cela s'explique très bien par le plissement des cycles à six éléments, dans le noyau à 5 éléments, les liaisons C-H étant toutes vis-à-vis et dans le noyau à 6 éléments en opposition. Cette différence de vitesse est bien en accord avec les interactions de non liaison de -H/-H dans le cycle à cinq éléments et -H/=O dans le cycle à 6 éléments.

DEUXIEME PARTIE

CINETIQUE DE BROMATION DE CETONES DANS DES CONDITIONS D'ACIDO-CATALYSE.

Introduction.

Nous avons abordé cette étude quantitative de bromation des cétones et chlorocétone s en catalyse acide, d'abord pour vérifier le mécanisme et les ordres de réaction, ensuite pour comparer ces vitesses de bromation avec celles obtenues en baso-catalyse, et enfin, pour discuter les influences structurales sur ces vitesses de bromation acido-catalysées.

Cette discussion serait impossible sans renseignements précis sur le degré de basicité de chaque cétone ; en effet, les constantes de vitesse de bromation qu'on obtient par des cinétiques acido-catalysées sont composites, incluant à la fois une constante d'équilibre concernant la basicité des cétones et une constante cinétique pure concernant la bromation acido-catalysée.

Expérimentalement, on a :

$$\begin{aligned} V &= k_1 (\text{exp.}) (\text{cétone}) \\ &= k_2 (\text{exp.}) (\text{cétone}) (\text{H}^+) \text{ avec } k_1 = k_2 (\text{H}^+) \end{aligned}$$

Selon le mécanisme admis (page 12), on peut écrire :

$$V = d(\text{énol}) / dt = k (\text{cin.}) (\text{acide conjugué}).$$

En effet, ici, l'étape lente concerne la protonisation solvolytique d'un hydrogène en alpha de l'acide conjugué de la cétone. Mais nous ne connaissons pas la concentration de l'acide conjugué ; nous savons seulement que :

$$K_A = (\text{cétone}) (H^+) / (\text{acide conjugué}).$$

En tenant compte de ce qui précède, nous avons les relations :

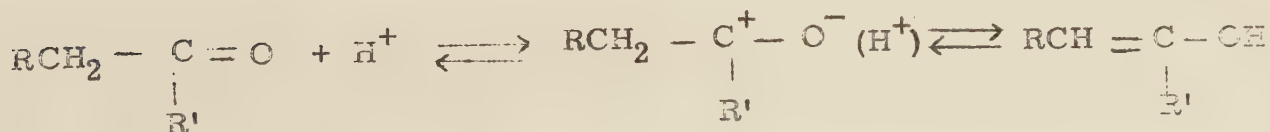
$$V = (k(\text{cin.}) / K_A) (\text{cétone}) (H^+)$$

et, $k_2 (\text{exp.ac.}) = k (\text{cin.ac.}) / K_A$

La constante de vitesse que nous mesurons expérimentalement $k_2 (\text{exp.ac.})$ est le quotient de deux grandeurs : la constante cinétique pure $k (\text{cin.ac.})$ mesurant l'activité spécifique de l'acide conjugué (qui doit être dépendante des influences structurales d'une manière analogue à $k (\text{cin.bas.})$) et K_A constante d'acidité de l'acide conjugué de la cétone (ou encore constante de basicité de la cétone), mesurant la stabilité thermodynamique de cette espèce réactive. L'intervention des influences structurales sur les deux composantes de la constante expérimentale en acido-catalyse, empêche donc bien toute discussion valable directe de ces constantes. Par contre, si nous connaissons l'une d'elles, K_A par exemple, cette discussion devient possible. C'est pour cela que nous nous sommes proposé, après la détermination des constantes de vitesse de bromation acido-catalysées, d'étudier la basicité des cétones et la détermination de leur constante de basicité, présentée ci-dessous en troisième partie.

I. - Travaux antérieurs.

Les premiers travaux sur la bromation acido-catalysée, et d'une façon générale, la majorité d'entre eux, se proposaient la détermination du mécanisme de cette réaction ; déjà, en 1904, LAP- WORTH (10) démontrait expérimentalement (en acido comme en baso-catalyse) que la vitesse de bromation des cétones était indépendante de la concentration en brome ; plus tard, WATSON, NATHAN et LAURIE (21) ont étudié et proposé un mécanisme de réaction qui a été d'ailleurs pris en considération par EVANS et collaborateurs (30-31) et bien d'autres auteurs. Répétons que pour une cétone et en catalyse acide, le mécanisme de bromation est supposé être :



Ce mécanisme montre, conformément aux travaux de LAPWORTH, que la vitesse de bromation est indépendante de la concentration en brome ; l'étape lente précédant l'intervention du brome. EVANS, MORGAN et WATSON (37) ont étudié l'influence des substitutions nucléophiles sur la vitesse de bromation acido-catalysée de l'acétophénone. En se basant sur le mécanisme proposé par WATSON (21), EVANS a étudié ensuite l'influence des groupements alcoyles sur la vitesse de bromation de l'acétophénone. Les variations observées sur la vitesse de bromation sont interprétées par les effets inductifs de ces groupements alcoyles. CARDWELL et KILNER (38) en combinant les résultats de CATCH (39) sur le pourcentage de bromocétone isomères obtenues par bromation de méthyl-alcoylcétones à chaîne normale, avec ceux de DAWSON (40) sur les vitesses relatives de bromation des mêmes cétones, ont essayé de lier l'orientation de l'énolisation ainsi que celle de la bromation à la règle de Saytzeff. A partir des résultats expérimentaux, ces auteurs concluent que l'orientation de l'énolisation liée à l'orientation de la substitution, est contrôlée par l'aptitude des groupements alcoyles à être hyperconjugués avec la double liaison formée dans l'état de transition. Les règles pour l'orientation de l'énolisation sont donc identiques à la règle de Saytzeff.

Cétones	% de $R'R.CBr-CO-CH_3$	$RR'CH-CO-CH_2Br$	Vitesses relatives.
Me-CO-Me	50	50	100
Me-CH ₂ -CO-Me	73	27	104
Et-CH ₂ -CO-Me	63	37	94
nPr-CH ₂ -CO-Me	77	23	110
nBut-CH ₂ -CO-Me	60	40	96
n-Am-CH ₂ -CO-Me	80	20	106

Nous remarquons que dans ces résultats intéressants et significatifs, seulement les hydrogènes primaires et secondaires sont comparés. Nous serons amenés à étendre les investigations aux hydrogènes tertiaires et à pousser la discussion plus loin, sur la base de nos résultats cinétiques et non plus préparatifs. Nous mettrons en évidence la superposition des effets inductifs et d'hyperconjugaison.

Le mécanisme de transformation acido-catalysée céto-énolique a été étudié plus récemment par BELL (11). Nous avons déjà signalé, dans la première partie, le mécanisme proposé par BELL dans lequel la cétone subit une transformation rapide et équilibrée pour passer sous forme d'acide conjugué qui se transforme ensuite en énol par une réaction lente et équilibrée. La bromation se fait sur la portion d'énol formé.

Conformément à ces prévisions INGOLD et WILSON (14, 15) d'une part, et REITZ (20) d'autre part, ont montré l'égalité des vitesses d'halogénéation acido-catalysée et de racémisation pour les cétones optiquement actives, et l'égalité des vitesses de bromation acido-catalysées et d'échanges isotopiques pour une cétone dissoute dans l'eau deutériée, ce qui confirme la valeur du mécanisme proposé.

Enfin, nous devons signaler les travaux effectués par EVANS et YOUNG (41) sur la détermination des vitesses de bromation d'une série de cétones aliphatiques très variées ainsi que les travaux de WHEELER et MATEOS (42) sur la bromation acido-catalysée de quelques céto-stéroïdes et la comparaison de leur vitesse de bromation avec celle de la cyclohexanone et de la cyclopentanone : tous ces résultats sont compatibles avec les idées déjà dégagées.

II. - Conditions expérimentales des cinétiques.

La vitesse de bromation acido-catalysée des cétones est beaucoup plus grande que celle de bromation baso-catalysée, aussi, les conditions expérimentales des cinétiques baso-catalysées se trouvent inapplicables en acido-catalyse. Après de multiples essais, pour obtenir un abaissement important de la vitesse de bromation, nous sommes arrivé à la technique décrite ci-après permettant des déterminations des constantes de vitesses aussi précises que possible.

Solvants.

Nous avons déjà signalé en baso-catalyse que le pourcentage d'acide acétique dans le mélange qui constitue le solvant, intervenait d'une façon considérable dans la bromation acido-catalysée. BONNER et EVANS (32) ont montré que la vitesse de bromation est une fonction croissante du pourcentage d'acide acétique ; par exemple, pour l'acétophénone à 0,01 et $\text{Cl H O}, 5$ à 25° et pour des pourcentages en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de 25, 50 et 75 %, ils trouvent des vitesses respectivement égales à : 8,55, 11,0 et 24,4, $10^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ mol.g}^{-1}/\text{lit.}$ On constate que la vitesse de bromation diminue environ de moitié quand on passe de 75 à 50 % d'acide acétique. Nous avons donc effectué ces cinétiques avec le mélange d'acide acétique à 50 % (le mélange à 25 % en acide acétique présente l'inconvénient de ne pas pouvoir dissoudre toutes les cétones et en plus ne manifeste aucune diminution importante de vitesse de bromation vis-à-vis de celui à 50 %). L'acide acétique employé a été purifié par reflux prolongé sur CrO_3 (voir la partie expérimentale de la basocatalyse).

Concentration du catalyseur acide : Nous avons employé l'acide chlorhydrique comme catalyseur acide (cet acide a donné des résultats satisfaisants aux auteurs précédents et d'ailleurs pour notre problème les propriétés nucléophiles de Cl^- ne sont pas gênantes), la constante de vitesse expérimentale est une fonction linéaire de cette concentration. La variation convenable de la concentration d'acide chlorhydrique peut jouer un rôle modérateur ou accélérateur de la vitesse de bromation acido-catalysée. Par exemple, pour les cétones rapides, nous avons effectué des cinétiques avec les concentrations en acide chlorhydrique de 0,1 à 0,3, tandis que pour les cétones lentes, nous avons employé des concentrations de 0,1 à 0,5.

Concentration en cétones. -

La vitesse de bromation étant proportionnelle à cette concentration, nous avons intérêt à diminuer la concentration en cétone autant que possible, mais des difficultés diverses, surtout dues aux erreurs de pesées, interviennent dès que la concentration commence à être trop faible. Selon les cétones, nous avons employé des concentrations de 0,025 et 0,05.

Température. -

Il était certain, dès le départ, que la température de 42°C employée en baso-catalyse n'était plus acceptable : à une telle température, la vitesse de bromation était si grande que cinétiquement il était impossible, sinon très difficile, de suivre ces bromations acido-catalysées. Après avoir effectué plusieurs cinétiques à diverses températures, nous avons constaté qu'entre 5° et 10° , la vitesse de bromation de cétones les plus rapides était mesurable, sans que les difficultés d'ordre expérimental soient insurmontables : nous avons effectué toutes les cinétiques de bromation acido-catalysées de cétones à $6,9^\circ\text{C}$.

Prélèvements. -

Etant donné que la température à laquelle sont effectuées les cinétiques est inférieure à la température ambiante, les prélèvements ne peuvent plus s'effectuer par la méthode employée en baso-catalyse. L'emploi des ampoules scellées devient impossible à cause de la durée relativement longue qu'exige le prélèvement par pipetage dans chaque ampoule à la température ambiante. Pour éliminer autant que possible ces causes d'erreur, nous avons employé un matras dans lequel se trouvaient le mélange réactionnel et une pipette, l'ensemble étant plongé dans un thermostat maintenu à $6,9^\circ$.

Ainsi, à l'aide d'une poire de caoutchouc à soupape (propipette de Prolabo) le prélèvement suffisamment rapide était devenu possible sans que la température ambiante puisse intervenir d'une façon appréciable. Pour éliminer les erreurs dues à la diminution du volume à $6,9^{\circ}$, nous avons procédé à l'ajustement et la préparation de toutes les solutions employées à la température de $6,9^{\circ}$.

Mise en oeuvre d'une cinétique. -

On prépare une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et ClNa de concentration double de celles exigées. Cette solution sera ajustée dans un ballon jaugé de 50 cc. et maintenue dans le thermostat à $6,9^{\circ}$. Dans un ballon jaugé de 25 cc. maintenu à $6,9^{\circ}$ sera également ajustée une solution d'acide acétique contenant la quantité de brome nécessaire. (La solution de brome dans l'acide acétique sera préparée en grande quantité et gardée à l'abri de la lumière). Les contenus des deux ballons jaugés précédents seront versés dans le matras à col rodé et fermé qui plonge presque entièrement dans le thermostat. Dans un troisième ballon jaugé de 25 cc., on pèse la quantité théorique de la cétone : ce ballon sera rempli et ajusté à $6,9^{\circ}$ avec de l'acide acétique pur. Après thermostatisation, on verse la solution cétonique dans le matras et on agite énergiquement ; l'équilibre atteint, on procède à des prélèvements à l'aide de la pipette qui se trouve maintenue à la température du thermostat à l'intérieur du matras.

Le premier prélèvement correspond au temps zéro et les autres se feront toutes les dix ou vingt minutes ; bien que pendant le pipetage (30 secondes environ) la température du mélange ne varie pas énormément, on a intérêt à effectuer des pipetages identiques et aussi rapidement que possible. Chaque prélèvement sera versé immédiatement dans un bécher contenant 30 à 40 cc. d'une solution d'iodure de potassium : l'iode qui apparaît sera rapidement dosé par l'hyposulfite de sodium $\text{N}/40$.

Calcul de la constante expérimentale. -

Bien que la dibromation soit nettement défavorisée en catalyse acide, nous avons déterminé les constantes expérimentales comme en baso-catalyse sur les premiers pourcent de la réaction, en mesurant la pente de la droite donnant le pourcentage de la réaction en fonction du temps.

III. - Vérifications expérimentales du mécanisme et des ordres de réaction.

Avant d'aborder la détermination des constantes de vitesse de bromation acido-catalysée, nous nous sommes proposé de vérifier expérimentalement le mécanisme présenté par BELL et de mettre en évidence les ordres 1-1-0 de réaction par rapport à la cétone, au catalyseur acide et au brome.

Rappelons, en effet, que dans ce mécanisme, l'étape lente, c'est-à-dire l'étape cinétique, est le passage de l'acide conjugué à l'énol, et donc que la réaction est du premier ordre par rapport à l'acide conjugué : autrement dit, elle est du premier ordre par rapport à la cétone et au proton ; comme la bromation intervient après cette étape cinétique, la réaction est de l'ordre zéro par rapport au brome.

Concentration en cétone.

Nous donnons comme exemple les deux cinétiques de bromation de la cyclohexanone effectuées dans les mêmes conditions expérimentales et avec des concentrations différentes en cyclohexanone.

(Cyclohexanone) = 0,025

(Cyclohexanone) = 0,050

(ClH) = 0,50

(ClH) = 0,50

(Brome) = 0,005

(Brome) = 0,005

solvant $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ 50 %

solvant $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ 50 %

$T^\circ = 6,9^\circ\text{C}$

$T^\circ = 6,9^\circ\text{C}$

k_1 (exp.) = 0,0823

k_1 (exp.) = 0,0830

Ce cas particulier illustre bien le fait que la vitesse de bromation est proportionnelle à la concentration en cétone, ou autrement dit, que la réaction est du premier ordre par rapport à la cétone :

$$V = k_1 (\text{exp.}) (\text{cétone}).$$

Concentration en acide :

Les quatre cinétiques ci-après effectuées dans les conditions communes suivantes :

(Cyclohexanone) = 0,0250

(Brome) = 0,005

solvant $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ 50 %

$T^\circ 6,9^\circ\text{C}$

et avec des concentrations en acide chlorhydrique respectivement de 0,010, 0,10, 0,20, et 0,30, nous ont fourni les constantes suivantes :

$$k_1 (\text{exp.}) = 0,0031 ; 0,0174 ; 0,0325 ; 0,0482.$$

Ces constantes expérimentales montrent une variation linéaire de k_1 (exp.) en fonction de la concentration acide chlorhydrique, c'est-à-dire k_1 (exp.) = k_2 (exp.) (H^+)

ou encore : $V = k_1$ (exp.) (cétone) = k_2 (exp.) (cétone) (H^+).

La réaction est ainsi d'ordre 1 par rapport à la cétone et au proton. Cette constante k_2 (exp.) comme nous l'avons signalé au départ, étant une constante composite, ne peut, à elle seule, suffire dans les discussions sur les influences structurales ; mais sa combinaison avec la constante de basicité de la cétone correspondante, peut être d'un intérêt considérable dans ces discussions. La constante composite k_2 sera déterminée pour chaque cétone en mesurant la pente de la droite k_1 (exp.) en fonction de la concentration de l'acide. Notons qu'ici k_n peut être négligé devant la valeur élevée de k_2 (exp. ac.).

Concentration en brome. -

Nous avons mis en évidence, expérimentalement, l'indépendance de la vitesse de bromation acido-catalysée des cétones avec la concentration en brome, comme le montre l'exemple suivant. Deux cinétiques de bromation acido-catalysées de la cyclohexanone, effectuées dans les conditions communes suivantes :

(Cyclohexanone) = 0,0250 ; (ClH) = 0,50 ;
solvant $CH_3 COOH-H_2O$ 50 % ; $T^o = 6,9^o \pm 0,1$

et avec des concentrations respectives en brome de 0,003 et de 0,02, nous ont fourni des constantes expérimentales k_1 (exp.) respectivement égales à 0,0820 et 0,0823. L'écart est inférieur aux erreurs de mesure.

Remarque. - En baso-catalyse, à cause de la vitesse considérable de dibromation, nous avons déterminé les constantes expérimentales sur les quelques premiers pour cent de la réaction. En acido-catalyse, comme nous l'avons déjà prévu, et comme nous le verrons expérimentalement plus tard, la dibromation est nettement moins rapide que la monobromation de la cétone, et permet une détermination de constante expérimentale sur 5 à 10 % de réactions sans entraîner des erreurs importantes. A titre d'exemple, nous avons effectué une cinétique de bromation de cyclohexanone avec une concentration importante en brome et nous avons suivi la réaction jusqu'à la formation de 50 % de bromocétone.

La constante expérimentale calculée sur les cinq premiers pour cent de réaction est égale à k_1 (exp.) = 0,0823, et celle correspondant à 50 % de réaction est légèrement plus forte et égale à 0,087. Cette différence relativement faible, est attribuée à la dibromation.

Force ionique. -

Nous avons étudié expérimentalement l'influence de la force ionique sur la vitesse de bromation acido-catalysée de cétones par les deux cinétiques suivantes sur la bromation de la diéthylcétone.

I. -

(Et-CO-Et) = 0,05
(ClH) = 0,30
(Brome) = 0,004
 T° = $6^\circ,9\text{ C}$
Force ionique = 0,3
 k_1 (exp.) = 0,00620

II. -

(Et-CO-Et) = 0,050
(ClH) = 0,30
(Cl Na) = 0,20
(Brome) = 0,004
 T° = $6^\circ,9\text{ C}$
Force ionique = 0,5
 k_1 (exp.) = 0,00622

Des expériences identiques, répétées avec d'autres cétones, ont montré que l'influence de la force ionique sur la vitesse de bromation acido-catalysée était, comme en baso-catalyse, négligeable et inférieure aux erreurs d'expérience.

Toutefois, pour éliminer toutes les causes d'erreur possibles, nous nous sommes imposé pour toutes les cinétiques des forces ioniques très voisines.

IV. - Etude des variations structurales. -

La majorité des cinétiques en acido-catalyse, ont été effectuées dans des conditions identiques ; le seul facteur cinétique qui varie d'une cinétique à une autre, pour une cétone donnée, est la concentration en acide chlorhydrique. Nous allons préciser ces conditions communes des cinétiques et nous donnerons comme exemple les cinétiques effectuées avec la cyclohexanone ; pour les autres cétones, nous donnerons simplement les résultats obtenus.

Conditions communes des cinétiques en acidocatalyse.

Concentration des cétones : cette concentration est de 0,050 pour la majorité des cinétiques ; très rarement, nous avons employé des concentrations différentes, sauf pour la cyclohexanone et les dicétones (0,0250).

Concentration en brome : La vitesse de réaction étant indépendante de la concentration en brome, nous avons utilisé des concentrations en brome approximativement égales à 0,005.

Force ionique : Toutes les cinétiques ont été effectuées dans des conditions de force ionique constante : $F = 0,5$.

Température : Toutes les cinétiques ont été effectuées à la température commune de $6,9^{\circ}\text{C} \pm 0,1 = 280^{\circ}\text{K} \pm 0,1$

Solvant : Le solvant commun pour toutes les cinétiques (en acidocatalyse) est un mélange de $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ 50 % (50 cc $\text{CH}_3\text{COOH} + 50$ cc H_2O).

Cyclohexanone : I. - (cyclohexanone) = 0,0250 ; (ClH) = 0,30 ; (ClNa) = 0,20 ; (Brome) = 0,005 .

Temps en minute	$V_{\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2}$ en cc.	dV en cc	% de la réaction.
0	3,45	0	0
15	3,21	0,24	1,2
25	3,06	0,39	1,95
40	2,83	0,62	3,1
50	2,65	0,8	4
60	2,49	0,96	4,8
75	2,26	1,19	5,96

$$k_1 (\text{exp.}) = 0,0482$$

II. - (cyclohexanone) = 0,0250 ; (ClH) = 0,20 ; (ClNa) = 0,30 ; (Brome) = 0,005 .

Temps en minute	$V_{\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2}$ en cc.	dV en cc.	% de la réaction.
0	3,33	0	0
10	3,21	0,12	0,6
26	3,06	0,27	1,35
40	2,9	0,43	2,15
55	2,75	0,59	2,95
70	2,545	0,79	3,95
80	2,48	0,85	4,25

$$k_1 (\text{exp.}) = 0,0325$$

Note : Voir les notations et les dimensions des constantes de vitesse p. 17.

III. - (cyclohexanone) = 0,0250 ; (ClH) = 0,10 ;
(ClNa) = 0,40 ; (Brome) = 0,005.

Temps en minute $V_{S_2O_3Na_2}$ en cc. dV en cc. % de la réaction.

0	3,41	0	0
15	3,325	0,085	0,425
40	3,19	0,22	1,10
60	3,06	0,35	1,75
80	2,96	0,45	2,25
100	2,45	0,56	2,8

$$k_1 (\text{exp.}) = 0,0174$$

IV. - (cyclohexanone) = 0,0250 ; (ClH) = 0,010 ;
(ClNa) = 0,490 ; (Brome) = 0,005.

Temps en minute $V_{S_2C_3Na_2}$ en cc. dV en cc. % de la réaction.

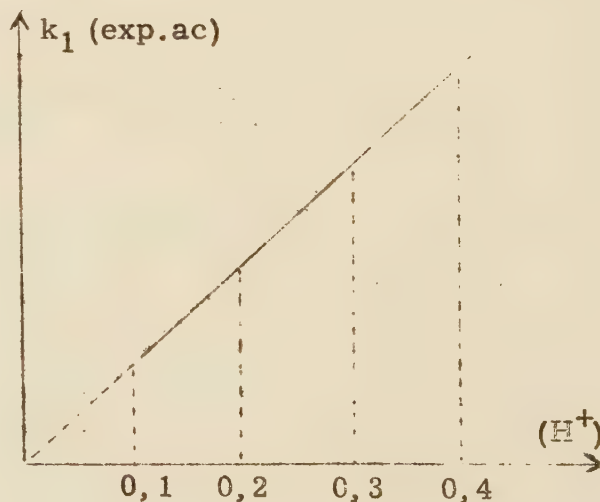
0	3,60	0	0
20	3,58	0,02	0,1
75	3,51	0,09	0,45
240	3,315	0,285	1,425
500	3,00	0,60	3

$$k_1 (\text{exp.}) = 0,0031$$

La variation des constantes expérimentales $k_1 (\text{exp.})$ en fonction de la concentration en acide chlorhydrique est représentée par la droite ci-contre.

La constante expérimentale bimoléculaire $k_2 (\text{exp.})$ sera déterminée par la pente de cette droite.

$$k_1 (\text{exp.}) = k_2 (\text{exp.}) (H^+)$$



Cette droite passant à peu près à l'origine montre que la constante neutre (ClH = 0) est négligeable vis-à-vis de celle d'acidocatalyse.

k_2 (exp.) = 0,156, et en supposant les 4 hydrogènes alphacétoniques de la cyclohexanone identiques, cette constante ramenée à un hydrogène mobile sera :

$$k_2 \text{ (exp. 1 H)} = 0,0390.$$

En prenant la diéthylcétone comme cétone de base, et en lui attribuant la vitesse 1, la cyclohexanone aura une vitesse relative = 8

Cyclopentanone.

$$\begin{array}{ll} (\text{ClH}) = 0,10 & k_1 \text{ (exp.)} = 0,0050 \\ \text{"} = 0,50 & \text{"} \text{ " } = 0,024 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} k_2 \text{ (exp.)} = 0,0475 & k_2 \text{ (exp. 1 H)} = 0,0119 ; \\ \text{Vitesse relative} = 2,43. \end{array}$$

Diéthylcétone.

$$\begin{array}{ll} (\text{ClH}) = 0,10 & k_1 \text{ (exp.)} = 0,0023 \\ \text{"} = 0,030 & \text{"} \text{ " } = 0,0062 \\ \text{"} = 0,50 & \text{"} \text{ " } = 0,010 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} k_2 \text{ (exp.)} = 0,0195 & k_2 \text{ (exp. 1 H)} = 0,0049 ; \\ \text{Vitesse relative} = 1,0. \end{array}$$

Acétone.

$$\begin{array}{ll} (\text{ClH}) = 0,10 & k_1 \text{ (exp.)} = 0,00256 \\ \text{"} = 0,50 & \text{"} \text{ " } = 0,0108 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} k_2 \text{ (exp.)} = 0,0206 & k_2 \text{ (exp. 1 H)} = 0,00346 ; \\ \text{Vitesse relative} = 0,7. \end{array}$$

Chloro-2-diéthylcétone.

$$(\text{ClH}) = 0,50 \quad k_1 \text{ (exp.)} = 0,000575.$$

La constante expérimentale étant extrêmement faible (ainsi que la constante neutre), on peut déterminer la constante k_2 (exp.) en divisant k_1 (exp.) par la concentration de l'acide chlorhydrique.

$$\begin{array}{ll} k_2 \text{ (exp.)} = 0,00115 & k_2 \text{ (exp. 1 H)} = 0,000383 ; \\ \text{Vitesse relative} = 0,08. \end{array}$$

Chloracétone.

$$\begin{aligned}(\text{ClH}) &= 0,50 & k_1 (\text{exp.}) &= 0,00148 \\ k_2 (\text{exp.}) &= 0,00296 & k_2 (\text{exp. 1 H}) &= 0,000592 ; \\ & & \text{Vitesse relative} &= 0,12.\end{aligned}$$

Di-n-propylcétone.

$$\begin{aligned}(\text{ClH}) &= 0,10 & k_1 (\text{exp.}) &= 0,0019 \\ &= 0,50 & &= 0,0087 \\ k_2 (\text{exp.}) &= 0,0170 & k_2 (\text{exp. 1 H}) &= 0,00425 ; \\ & & \text{Vitesse relative} &= 0,87.\end{aligned}$$

Diisopropylcétone.

Nous avons observé pour cette cétone une bromation relativement rapide entre 0 et 2 % (comme en baso-catalyse) les constantes de vitesse déterminées sont approchées avec une imprécision de ± 5 à 10 %.

$$\begin{aligned}(\text{ClH}) &= 0,50 & k_1 (\text{exp.}) &= 0,00125 \\ k_2 (\text{exp.}) &= 0,00250 & k_2 (\text{exp. 1 H}) &= 0,00125 \\ & & \text{Vitesse relative} &= 0,25.\end{aligned}$$

Tertiobutylméthylcétone.

$$\begin{aligned}(\text{ClH}) &= 0,50 & k_1 (\text{exp.}) &= 0,006 \\ k_2 (\text{exp.}) &= 0,012 & k_2 (\text{exp. 1 H}) &= 0,004 \\ & & \text{Vitesse relative} &= 0,8 \pm 0,08.\end{aligned}$$

Ces constantes sont très approchées à cause du comportement des cétones ramifiées en alpha ; au départ la réaction est relativement rapide et après 1 à 2 % de réaction, on commence à avoir une variation à peu près linéaire du pourcentage de la réaction en fonction du temps.

Cyclohexanedione-1-4.

$$\begin{array}{ll}(\text{ClH}) = 0,10 & k_1 (\text{exp.}) = 0,0058 \\ \text{"} = 0,50 & \text{"} \text{ " } = 0,0248 \\ \\ k_2 (\text{exp.}) = 0,0475 & k_2 (\text{exp. 1 H}) = 0,0119 \\ \text{Vitesse relative} = 2,43.\end{array}$$

Camphre.

$$\begin{array}{ll}(\text{ClH}) = 0,50 & k_1 (\text{exp.}) = 0,00010 \\ \\ k_2 (\text{exp.}) = 0,00020 & k_2 (\text{exp. 1 H}) = 0,00010 \\ \text{Vitesse relative} = 0,02.\end{array}$$

Méthyl-2-cyclohexanone.

$$\begin{array}{ll}(\text{ClH}) = 0,10 & k_1 (\text{exp.}) = 0,0115 \\ \text{"} = 0,50 & \text{"} \text{ " } = 0,0526 \\ \\ k_2 (\text{exp.}) = 0,103 & k_2 (\text{exp. 1 H}) = 0,0342 \\ \text{Vitesse relative} = 7,0.\end{array}$$

Méthyl-3-cyclohexanone.

$$\begin{array}{ll}(\text{ClH}) = 0,10 & k_1 (\text{exp.}) = 0,0122 \\ \text{"} = 0,50 & \text{"} \text{ " } = 0,0585 \\ \\ k_2 (\text{exp.}) = 0,116 & k_2 (\text{exp. 1 H}) = 0,0290 \\ \text{Vitesse relative} = 5,9.\end{array}$$

Le tableau suivant représente l'ensemble des résultats obtenus en acido-catalyse.

Cétones	$k_2(\text{exp.ac})$	$k_2(\text{exp.ac.1H})$	Vitesses relatives.
Et-CO-Et	0,0195	0,0049	1
Me-CO-Me	0,0206	0,00346	0,7
Et-CO-CH Cl-Me	0,00115	0,000383	0,08
Me-CO-CH ₂ Cl	0,00296	0,000592	0,12
nPr-CO-nPr	0,0170	0,00425	0,87
iPr-CO-iPr	0,0025	0,00125	0,25
tBut-CO-Me	0,012	0,0040	0,80
Cyclohexanone	0,156	0,039	8
Cyclopentanone	0,0475	0,0119	2,43
Méthyl-2-cyclohexanone	0,103	0,0342	7
Me-3-cyclohexanone	0,116	0,029	5,9
Camphre	0,0002	0,0001	0,02
Cyclohexanedione-1-4	0,0475	0,0119	2,43

$k_2(\text{exp.ac})$ = constante bimoléculaire déterminée expérimentalement en acido-catalyse.

$k_2(\text{exp.ac.1 H})$ = constante bimoléculaire déterminée expérimentalement en acido-catalyse et rapportée à 1 hydrogène mobile.

Les constantes $k_2(\text{exp.ac})$, $k_2(\text{exp.ac.1 H})$ sont exprimées en $\text{h}^{-1} \text{molg}^{-1}/\text{lit}$.

T R C I S I E M E P A R T I E

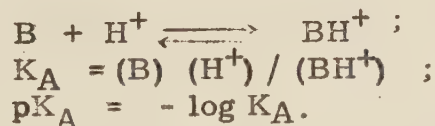
- - - - -

DETERMINATION DES CONSTANTES DE BASICITE DES CETONES PAR SPECTROPHOTOMETRIE DANS L'ULTRA-VIOLET.

I. - Position de la question et travaux antérieurs.

Comme nous l'avons déjà indiqué, les constantes de vitesses expérimentales déterminées dans la deuxième partie sont composites, incluant à la fois une constante cinétique pure et une constante d'équilibre : $k \text{ (cin.)} = k_2 \text{ (exp.) } K_A$. La discussion des influences structurales sur les constantes de vitesse composites k_2 nécessite donc des renseignements concernant les constantes d'équilibre K_A c'est dans ce but que nous avons abordé leur étude.

Cette détermination de la constante K_A relative aux cétones est rendue délicate du fait que les cétones ne possèdent que des propriétés faiblement basiques. La basicité de chaque cétone (ou l'acidité de chaque acide conjugué) peut être représentée par la quantité usuelle pK_A qui exprime la tendance d'une base à prendre un proton :



Comme on le sait, plus pK_A est faible, plus la base est faible et plus son acide conjugué est fort.

La plupart des méthodes utilisables dans la détermination du degré d'ionisation d'un soluté impliquent la mesure de quelques propriétés de la solution dans son ensemble, telle que la conductivité ou le pH, par électrométrie.

Mais quand une faible quantité de base B est introduite dans un mélange $\text{SO}_4 \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$, dans lequel comme conséquence de la réaction :



à la fois, la conductivité et la concentration en ions oxonium sont très importantes, le changement dans la conductivité ou la concentration en ions oxoniums qui résulte de l'ionisation de la réaction :



n'est pas détectable. Quelque différence spécifique dans les propriétés de la base et de son acide conjugué, telle que la variation dans l'absorption lumineuse qui accompagne une réaction de cette sorte, doit, par conséquent, être employée. HAMMETT et ses collaborateurs (49) comme d'ailleurs LEMAIRE et LUCAS (50) ont ainsi étudié par spectrophotométrie la basicité de certaines cétones. Le problème de trouver un solvant dans lequel une base faible soit ionisée d'une façon mesurable a été résolu par HAMMETT (51) en utilisant un mélange de solvant, bien que cette solution entraîne ses difficultés propres non insurmontables : comme de nombreuses bases qui ne s'ionisent pas d'une façon mesurable dans l'eau sont pratiquement complètement ionisées dans l'acide sulfurique ($\text{SO}_4 \text{H}^-$ est une base beaucoup plus faible que CH_2), il doit exister des mélanges d'acide sulfurique-eau dans lesquels le degré d'ionisation d'un soluté est mesurable.

Il y a d'autres difficultés dans le fait que la nature du milieu change en même temps que les proportions d'acide sulfurique et d'eau sont modifiées, ce qui signifie que les lois de l'équilibre écrites en termes de concentrations au lieu d'activités ne sont pas valables sans restrictions. L'analyse effectuée par HAMMETT, DEYRUP et PAUL (52, 53, 54, 55) montre cependant comment les erreurs dues à ces difficultés peuvent être éliminées par un traitement convenable.

H. LEMAIRE et LUCAS (50) ont effectué une série de mesures spectrophotométriques par la méthode des indicateurs dans l'acide acétique pur ; toutefois, la zone d'application de leur méthode est limitée aux bases moyennement faibles, et de pK_A supérieurs à - 4, à cause de la propriété basique de l'acide acétique qui a une constante de - 6. Cette méthode, quoique plus pratique, ne peut être appliquée pour les cétones étant donné que leurs pK_A sont en général inférieurs à - 6.

C'est en utilisant la méthode employée par HAMMETT que nous avons déterminé les constantes de basicité de cétones et chloro-cétones qui nous intéressaient particulièrement.

Ces auteurs ont développé des méthodes spécifiques pour le calcul des valeurs de pK_A pour les bases faibles à partir de mesures spectrophotométriques particulièrement dans les solutions d'acide sulfurique concentrées. En principe, le procédé est simple ; le rapport des concentrations des formes ionisée et non chargée est lié au coefficient d'extinction à une longueur d'onde donnée par la relation :

$$pK_A = H_0 - \log (e - e_{BH^+}) / (e_B - e) \quad (I)$$

H_0 étant la fonction d'acidité déterminée par HAMMETT pour des solutions de 0 à 100 % d'acide sulfurique (51)

pK_A peut être calculé si on peut mesurer e , e_B et e_{BH^+}

En général, e_B et e_{BH^+} sont accessibles comme coefficients d'extinction de solutions de la cétone dans l'eau et dans l'acide sulfurique 100 % (en admettant que dans l'eau, la cétone se trouve entièrement sous forme non ionisée et que dans l'acide sulfurique pur la cétone est entièrement ionisée). Quant à e , il correspond au coefficient d'extinction d'une solution dans laquelle la cétone se trouve ionisée partiellement et d'une manière mesurable, en pratique dans une solution d'acide sulfurique à 60 ou 70 %.

L'examen des spectres correspondants aux solutions d'acide sulfurique de 0 à 100 %, montre que les valeurs e_B et e_{BH^+} ne peuvent pas être connues avec précision sans difficulté, et ceci à cause de leur dépendance du milieu. Les spectres de l'acétophénone montrent (56) que la cétone se trouve sous forme non ionisée dans les solutions contenant de 0 à 55 % d'acide sulfurique, et que les spectres correspondants à 0, 20 et 25 % sont identiques à ceux de 40 et 55 % à un faible déplacement latéral près ; ce déplacement latéral est dû à l'effet du milieu. De même, les spectres correspondants à 96, 90, 86 % sont identiques à un petit déplacement latéral près, c'est-à-dire que la cétone doit se trouver encore sous forme complètement ionisée. Par contre, entre 55 et 86 % d'acide sulfurique, les spectres se déforment nettement pour passer d'une forme à l'autre. Donc, les spectres de référence pour la forme ionisée seront ceux correspondants aux solutions de 55 et 86 % d'acide sulfurique. L'effet de milieu intervenant par des déplacements latéraux, son action sera réduite si, dans une région spectrale quelconque les courbes de référence de la cétone et de son acide conjugué sont simultanément horizontales et la formule précédente est directement applicable. Pour le cas où les deux courbes de référence ne présentent pas simultanément une partie aplatie (pente très faible ou nulle) deux méthodes spécifiques ont été proposées pour minimiser l'effet du milieu et obtenir des valeurs précises de pK_A .

La première est de résoudre l'équation (1) en considérant plusieurs valeurs de H_0 ou plusieurs longueurs d'onde en traitant e_B ou e_{BH^+} comme inconnus suivant que la courbe de référence de l'acide conjugué ou celle de la cétone non ionisée est aplatie dans la région des longueurs d'ondes choisies.

En posant : $\text{antilog} (-pK_A) = K$; $\text{antilog} (-H_0) = h_0$

on obtient : $K = h_0 (e - e_{BH^+}) / (e_B - e)$

ou encore : (II) $K + (e_{BH^+}) \left[(h_0 / (e_B - e)) - (e h_0) / (e_B - e) \right] = 0$

(III) $1/K + (e_B) \left[1/h_0 (e_{BH^+} - e) \right] - e/h_0 (e_{BH^+} - e) = 0$

Les équations II et III peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$x + (y) (b) - (c) = 0$$

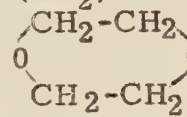
Les quantités b et c sont connues; pour déterminer les quantités inconnues x et y, il suffit de résoudre cette équation par deux ou plusieurs longueurs d'onde. Si la courbe de référence de l'acide conjugué a une pente très forte, e_{BH^+} ne peut être déterminé avec précision et il faut le traiter comme une inconnue, c'est-à-dire employer l'équation II. Si, au contraire, c'est la courbe de référence de la cétone non ionisée qui a une pente trop forte, il faut éliminer e_B , c'est-à-dire employer l'équation III. Enfin, si dans toutes les régions spectrales, aucune des deux courbes de référence ne présente une partie aplatie, ce qui est assez rare, en pratique, il est impossible de calculer pK_A avec une précision suffisante.

La seconde méthode utilise le fait que les effets du milieu impliquent surtout des déplacements latéraux, un véritable point isobestique peut être trouvé pour les courbes d'absorption proches de la région correspondant à 50 % d'ionisation. Sous une autre forme, l'effet du milieu peut être minimisé en déplaçant latéralement toutes les autres courbes jusqu'à ce qu'elles se coupent toutes au point isobestique commun, permettant ainsi la détermination de valeurs correctes pour e_B et e_{BH^+} .

Il faut noter que DAVIS et GEISSMANN (57) ont récemment rapporté une autre méthode graphique pour minimiser les effets de milieu en déterminant le point de 50 % d'ionisation et ainsi le point pour lequel $pK_A = H_0$.

La seule difficulté restante, non insurmontable est ainsi la détermination des courbes caractéristiques de la cétone et de son acide conjugué. Celles-ci ont été déterminées par la méthode suivante : dans une région (bien à l'extérieur de la zone d'ionisation) une valeur approchée de pK_A sera déterminée ; à l'aide de cette valeur de pK_A et des équations II et III, les valeurs de e_B et e_{BH^+} seront déterminées ainsi que les courbes correspondantes. Il faut noter enfin que quelle que soit la méthode ou la formule employée, pour minimiser l'effet de milieu, les valeurs de constante de basicité obtenues restent approchées : c'est en multipliant les mesures avec les différentes concentrations en acide sulfurique et en calculant plusieurs valeurs de pK_A pour plusieurs longueurs d'ondes, qu'il est possible d'obtenir une valeur moyenne acceptable de pK_A .

Le tableau suivant représente, à titre indicatif, quelques valeurs de pK_A déterminées par différents auteurs pour différentes bases faibles.

Bases	pK_A	Référence		pK_A	Référence
C_6H_5-COOH	-7,36	(49)	$C_6H_5-CO-iPr$	-6,86	(59)
$C_6H_5-CH_2-COOH$	-7,71	(49)	CH_3-COOH	-6,2	(60)
$C_6H_5-CO-Me$	-6,05	(49)	$CH_3-CO-NH_2$	+0,25	(60)
$pBr-C_6H_4-CO-Me$	-6,52	(58)	$(NH_2)_2C=O$	0,4	(50)
$pMe-C_6H_4-CO-Me$	-5,47	(58)		-4,4	(50)
$C_6H_5-CO-Et$	-6,28	(59)	$CH_3-C \equiv N$	-4,3	(50)
$C_6H_5-CO-nPr$	-6,21	(59)	CH_3-CH_2-CN	-4,31	(52)

II. - Conditions expérimentales.

Toutes les mesures spectrophotométriques ont été effectuées avec un spectrophotomètre électronique 2000 à 10000 Å° de JOBIN et YVON, type "Algérie".

Solvant : Une série de solutions d'acide sulfurique dans l'eau, de concentration allant de 20 à 100 %, a été préparée et dosée avec une précision d'au moins 3/1000.

Concentration des cétones. -

Pour l'acétophénone et ses dérivés, l'absorption dans l'ultra-violet étant relativement grande, nous avons pu employer des concentrations très faibles (de l'ordre de 10 à 15 mg./lit.). Par contre, pour des cétones aliphatiques et cyclaniques dépourvues de doubles liaisons conjuguées, l'absorption étant faible, nous avons fait appel à des concentrations relativement grandes, souvent de 1 à 2 gr. par litre ; comme la loi de BEER risque de n'être plus valable à ces fortes concentrations, nous nous sommes imposés des concentrations identiques afin d'éliminer autant que possible les erreurs dues à la concentration élevée.

Purification des cétones. -

Il est évident que la pureté des cétones employées a une importance considérable, surtout en série aliphatique où les cétones absorbent très peu dans l'ultra-violet et où une faible quantité d'impuretés absorbantes peut entraîner des erreurs considérables. Nous avons purifié les cétones utilisées par les méthodes usuelles du laboratoire (rectifications, cristallisation, sublimation, etc..) selon la nature particulière de la cétone considérée. Fréquemment, nous avons rectifié les produits dans une colonne à retrogradateur, réglé au rapport 1/100 et de 6 plateaux théoriques environ ; les différentes fractions obtenues ont été soumises à un examen refractométrique et on a retenu celles ayant les mêmes indices de refraction et les mêmes points de distillation. Nous donnons comme exemple, le cas de l'acétophénone :

Fraction	P en mmHg	Eb°	F°	n _{20°}
I	25	96	19,45	1,5348
II	25	97	19,25	1,53483
III	24	97	19,30	1,53476
IV	25	98	19,35	1,53471
V	27	100	19,35	1,53475
VI	29	102	19,35	1,53471
VII	28	101	19,35	1,53475
VIII	28	101	19,30	1,53475

Les fractions IV, V, VI et VII ont été retenues.

Détermination des spectres de référence. -

Pour certaines cétones, la détermination des courbes de référence ne peut s'effectuer sans difficulté, par exemple, si la cétone est insoluble dans l'eau ou dans une solution de 50 à 60 % d'acide

sulfurique, la courbe de référence de la cétone neutre ne peut être déterminée et le calcul de la constante de basicité sera effectué par la courbe de référence de l'acide conjugué. Inversement, si une cétone donne des spectres très variables à une concentration élevée en acide sulfurique, sa courbe de référence pour la forme ionisée ne peut être déterminée et le calcul de la constante de basicité sera effectué par la courbe de référence de la forme cétonique.

III. - Résultats obtenus. -

Avant d'aborder la détermination des constantes de basicité de cétones qui nous intéressaient particulièrement, nous avons reproduit celle de l'acétophénone qui se trouve en parfaite concordance avec la valeur trouvée par HAMMETT. Ensuite, nous nous sommes proposé, pour compléter l'étude de cette série de cétones, la détermination des constantes de basicité de la Tertio-butylphénylcétone et la diphénylcétone. Rappelons les résultats obtenus par HAMMETT : phénylméthylcétone -6,05 ; phényléthylcétone -6,28 ; phényl-n-propylcétone -6,21 ; phénylisopropylcétone -6,72.

Diphénylcétone. -

Les différents spectres de la diphénylcétone, étudiés dans la solution d'acide sulfurique de 55 à 96 %, sont représentés sur la figure ci-après. On voit nettement qu'à partir des solutions de 85 % d'acide sulfurique l'ionisation est presque totale et les spectres correspondant aux solutions de 85, 90 et 96 % d'acide sulfurique sont presque identiques ; bien que la diphénylcétone ne soit pas soluble dans l'eau, nous avons admis, en nous basant sur les dérivés d'acétophénone que l'ionisation ne commence qu'à partir des solutions contenant 55 et même 60 % d'acide sulfurique. L'allure des spectres correspondant à 55 et 65 % d'acide sulfurique confirme, en effet, cette hypothèse. Les spectres correspondant à 71 et 75 % d'acide sulfurique montrent qu'on se trouve bien dans une région proche de 50 % d'ionisation ; les courbes de référence ont été déterminées pour la cétone neutre et pour l'acide conjugué ; ces courbes correspondent au spectre de 55 % et 90 % d'acide sulfurique. La concentration en diphénylcétone pour toutes ces mesures spectrophotométriques est voisine de 10 mmgr. par litre.

Coefficient d'extinction de la diphénylcétone.

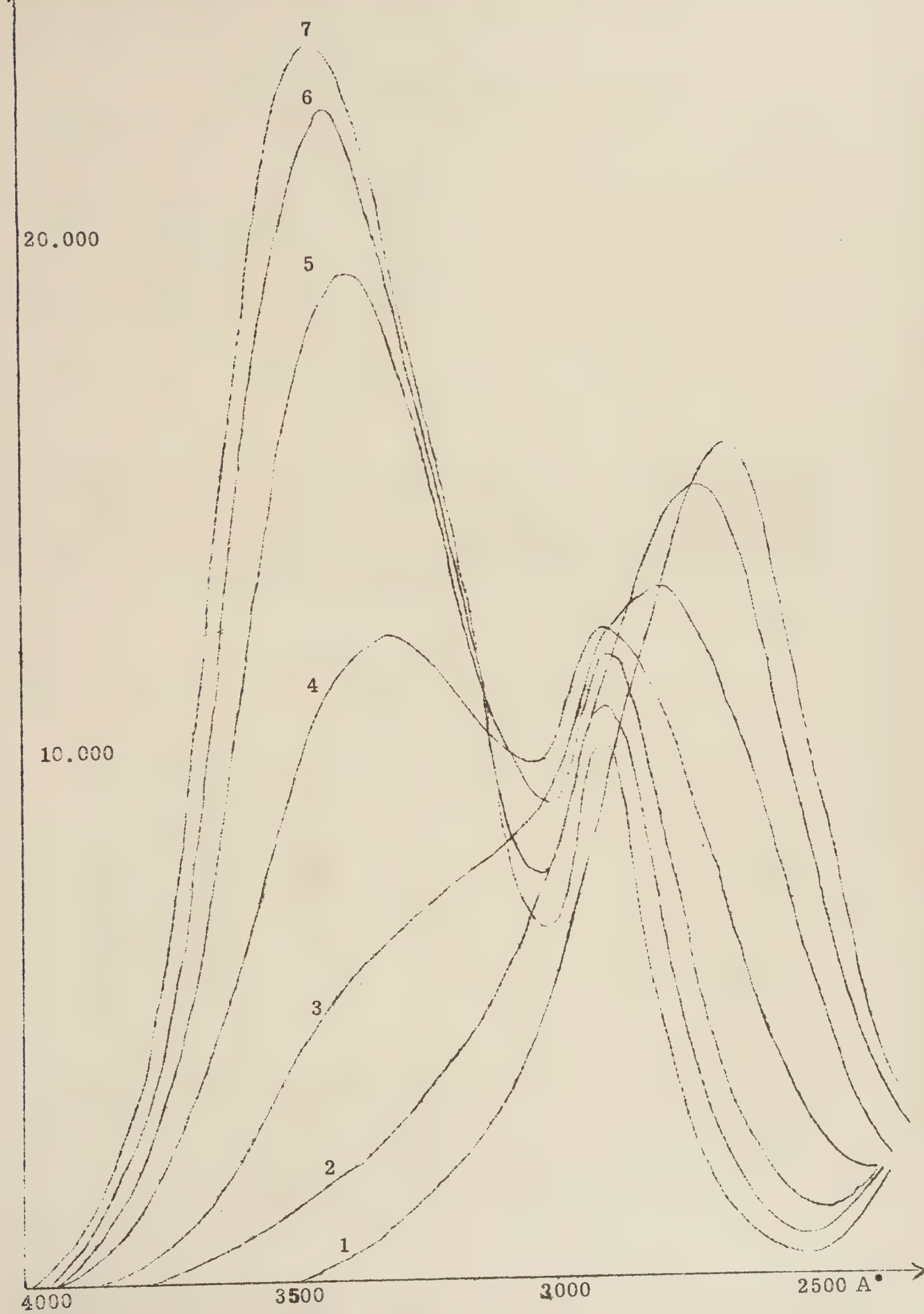
% SO ₄ H ₂	55,1	65,8	70,9	75,1	80,1	85,0	89,9
/ = 3600A°	80	650	2190	5575	10760	14350	15430
" = 3500A°	120	1240	3992	9351	16680	20600	21150
" = 3400A°	340	1871	5563	11766	19180	22100	22020
" = 3300A°	700	2680	6609	12358	18300	19580	18850
" = 2700A°	15600	15160	12400	8430	4530	2910	2300
" = 2600A°	15200	13060	9550	5580	2200	1000	670
" = 2500A°	10100	7980	5470	3010	1160	581	354

La figure ci-contre représente les spectres d'absorption de l'acétophénone dans les solutions eau-acide sulfurique de 55 à 96 %.

1 : 55 % SO₄H₂ ; 2 : 65,8 % ; 3 : 70,9 % ; 4 : 75,1 % ;
5 : 80,1 % ; 6 : 85,0 % ; 7 : 89,9 %.

Le spectre correspondant à 96,3 % d'acide sulfurique est identique à celui de 90 %.

e : coefficient d'extinction moléculaire



Evaluation de pK_A pour la diphénylcétone.

% SO_4H_2	65,8	70,9	75,1	80,1	pK_A moyen
$\lambda = 3600A^\circ$, form.II	-6,29	-6,35	-6,41	-6,40	-6,36
" = 3500 A° , form.II	-6,18	-6,23	-6,33	-6,33	-6,26
" = 3400 A° , form.I	-6,12	-6,15	-6,12	-6,07	-6,10
" = 3400 A° , form.II	-6,07	-6,12	-6,11	-6,09	-6,09
" = 3300 A° , form.II	-5,87	-5,94	-5,99	-6,02	-5,95
" = 2600 A° , form.II	-5,80	-5,86	-5,79	-5,82	-5,82
" = 2600 A° , form.I	-5,76	-6,05	-6,01	-5,91	-5,93
" = 2500 A° , form.III	-5,88	-5,85	-5,87	-5,85	-5,87

$$pK_A = -5,95 \pm 0,15.$$

L'écart assez important de la constante de basicité pour les longueurs d'onde 3600 et 3500 A° est dû à ce que pour ces longueurs d'onde, les pentes des spectres intermédiaires (75,85 %) sont nettement plus grandes que celles correspondantes à 3400 et 3300 A° . La précision est ainsi nettement plus grande pour ces dernières longueurs d'onde.

Tertiobutylphénylcétone. -

La concentration en tertiobutylphénylcétone employée pour tous les spectres est voisine de 15 mgr/lit.

Coefficients d'extinction de la tertiobutylphénylcétone.

% SO_4H_2	51	70,9	80,1	85	89,9	96,3
$\lambda = 3400A^\circ$	22,5	-	497	1248	1743	2000
" = 3300 A°	-	56	835	2065	2840	3200
" = 3200 A°	112	146	1586	3940	5610	6500
" = 3100 A°	208	404	3030	7370	10630	12980
" = 3000 A°	360	808	4280	9130	11812	13680
" = 2500 A°	5426	5456	3810	1950	990	775
" = 2400 A°	5470	4210	2607	1610	1125	1105

L'examen des spectres montre qu'il y a deux régions spectrales où les deux courbes de référence (51 et 90 %) se trouvent aplaties : la première région est voisine de 3000 A° et présente au plus haut degré l'autre condition de précision de détermination de pK_A , en effet, les valeurs de e_B et e_{BH^+} sont très éloignées dans cette région ; la seconde région est voisine de 2500 A° , mais la différence entre e_B et e_{BH^+} n'est pas aussi importante que dans la première région.

Evaluation de pK_A pour la tertibutylphénylcétone.

% SO_4H_2	80, 1	85 %	pK_A moyen
$\lambda = 3200A^\circ$, form. I	-7, 180	-7, 280	-7, 23
" = $3200A^\circ$, form. II	-7, 3	-7, 3	-7, 3
" = $3100A^\circ$, form. II	-7, 27	-7, 27	-7, 27
" = $3000A^\circ$, form. II	-7, 14	-7, 14	-7, 14
" = $2500A^\circ$, form. I	-7, 08	-7, 09	-7, 085
" = $2400A^\circ$, form. I	-7, 11	-7, 11	-7, 11

$$pK_A = -7, 17 \pm 0, 1.$$

Acétone. -

Les cétones aliphatiques sont beaucoup moins absorbantes dans l'ultraviolet que les cétones aromatiques, et ceci à cause de l'absence d'une double liaison conjuguée. Pour mesurer leurs coefficients d'extinction, on est amené à travailler avec des solutions nettement plus concentrées en cétone. Les coefficients d'extinction de l'acétone sont représentés dans le tableau suivant :

Coefficients d'extinction de l'acétone.

% SO_4H_2	0	50	60, 1	71	75, 1	80	85	89, 9
$\lambda = 2900A^\circ$	7, 63	3, 6	2, 24	0, 942	0, 88	1, 03	1, 54	1, 524
" = $2800A^\circ$	14, 6	9, 31	6, 7	3, 67	2, 67	1, 94	1, 858	1, 61
" = $2700A^\circ$	19	16	13, 43	9, 07	6, 94	4, 12	2, 22	1, 413
" = $2600A^\circ$	18, 9	19, 6	18, 7	15, 61	12, 86	8, 0	3, 44	1, 52
" = $2500A^\circ$	14, 13	18, 2	19, 3	17, 45	17, 4	12, 14	5, 46	2, 32
" = $2400A^\circ$	8, 3	12, 4	15	18, 8	18, 7	15, 3	8, 6	4, 5
" = $2350A^\circ$	-	-	11, 98	17	18, 26	16, 84	11, 24	6, 93
" = $2310A^\circ$	3, 52	6, 17	8, 9	15, 1	17, 66	18, 8	15, 6	10, 42

Les spectres de l'acétone montrent que les courbes correspondantes à 0, 50 et 60 % d'acide sulfurique sont à peu près identiques à un déplacement latéral près ; c'est-à-dire que l'ionisation commence à peine à partir de 60 % d'acide sulfurique, et à 90 % d'acide sulfurique l'ionisation est presque totale. Les courbes de référence pour les cétones neutres et leur acide conjugué sont respectivement celles correspondant à 60 et 90 % d'acide sulfurique. C'est dans la région proche de $2600 A^\circ$ que les deux courbes de référence sont aplaties et que la différence $e_B - e_{BH^+}$ est très grande.

Le tableau suivant montre les différentes valeurs de pK_A calculées pour l'acétone.

Evaluations de pK_A pour l'acétone.

% SO_4H_2	70 %	75 %	80,1 %	pK_A moyen
$\lambda = 2600A^\circ$, form. I	-6,199	-6,397	-6,5	-6,38
" = $2600A^\circ$, form. I	-6,128	-6,287	-6,424	-6,28
" = $2700A^\circ$, form. III	-6,34	-6,34	-	-6,34
" = $2600A^\circ$, form. II	-	-6,275	-6,275	-6,275

$$pK_A = -6,32 \pm 0,1.$$

Diisopropylcétone. -

Les différents spectres montrent que la seule région spectrale permettant des déterminations précises de pK_A se trouve au voisinage de $2400-2300 A^\circ$.

Evaluations de pK_A pour la diisopropylcétone.

% SO_4H_2	80,25	82,68	pK_A moyen
$\lambda = 2300A^\circ$, form. I	-7,03	-7,02	-7,025
" = $2300A^\circ$, form. II	-7,03	-7,03	-7,03
" = $2400A^\circ$, form. I	-6,955	-6,973	-6,964
" = $2400A^\circ$, form. II	-7,0	-7,0	-7,0

$$pK_A = -7,0 \pm 0,1$$

Méthylisopropylcétone. -

La seule région où les courbes de référence sont aplaties et la différence entre les coefficients d'absorption de la base et son acide conjugué importante est proche de $2300 A^\circ$.

La formule I et les différents spectres correspondant aux solutions d'acide sulfurique ont permis la détermination des valeurs suivantes : (Formule I) $pK_A = -7$; $-6,6$; $-6,68$; $-6,54$; $-6,48$; et avec la formule II, on obtient : $pK_A = -6,83$; $-6,59$; $-6,32$.

$$pK_A = -6,63 \pm 0,15$$

(Les deux valeurs de $pK_A = -7$ et $-6,32$ sont considérées comme aberrantes ; en effet, ces deux valeurs ont été calculées dans les cas les plus défavorables).

Diéthylcétone. -

Nous avons étudié les spectres d'absorption de la diéthylcétone dans les solutions de concentration de 0 à 96 % d'acide sulfurique. L'allure générale de ces spectres étant très défavorable, la détermination de la constante de basicité de la diéthylcétone avec une précision suffisante devient impossible. Mais l'analyse des valeurs de pK_A données par HAMMETT ($C_6H_5 - CO - CH_3 = -6,05$; $C_6H_5 - CO - Et = -6,28$) et celles que nous avons trouvées : ($C_6H_5 - CO - C_6H_5 = -5,95$; $CH_3 - CO - CH_3 = -6,32$) permettent de procéder à une estimation de pK_A pour cette cétone. En effet, lorsqu'on passe d'un phényl à un méthyl, la constante de basicité décroît faiblement : $-5,95$; $-6,05$; $-6,32$. Il en est de même pour le passage d'un phényl à un éthyl. Si nous extrapolons au remplacement des deux phényl par deux éthyl, on aboutit à la valeur $pK_A = -6,70$ pour $Et - CO - Et$.

L'analyse précédente montre que la valeur de $pK_A = -6,50$ que nous avons trouvée dans des conditions très défavorables pour cette cétone, n'est pas exagérément éloignée. Nous évaluons donc pour la diéthylcétone :

$$pK_A = -6,5 \pm 0,25.$$

Ditertiobutylcétone. -

La zone spectrale où la valeur de pK_A peut être déterminée avec la plus grande précision est proche de 2400 Å° .

Evaluation de pK_A pour la ditertiobutylcétone.

% SC_4H_2	80	82,5	85,1	pK_A moyen
$\lambda = 2500 \text{ Å}^\circ$, form. II	-7,61	-7,61	-7,72	-7,64
		-7,72	-7,53	
" = 2400 Å° , form. II	-7,73	-7,83	-7,73	
" = " " III	-7,6	-7,60	-7,83	-7,72
" = 2300 Å° , form. II	-7,64	-7,75	-7,72	-7,65
" " " III	-7,53	-7,53	-7,64	

$$pK_A = -7,67 \pm 0,1.$$

Cyclopentanone. -

Les valeurs de pK_A pour la cyclopentanone ont été déterminées dans deux régions spectrales distinctes : la première région est proche de 2800 Å° et la seconde est voisine de 2400 Å° .

L'aspect des spectres d'absorption n'est pas trop favorable à une détermination précise, mais les différentes valeurs de pK_A calculées ne sont pas exagérément éloignées les unes des autres.

Evaluation de pK_A pour la cyclopentanone.

% SO_4H_2	75	80, 1	pK_A moyen
$\lambda = 2300A^\circ$, form. I	-6, 91	-6, 96	-6, 93
" = 2400A $^\circ$, form. I	-6, 51	-6, 58	-6, 55
" = 2700A $^\circ$, form. III	-6, 76	-6, 76	-6, 76
" = 2800A $^\circ$, form. III	-6, 55	-6, 55	-6, 55

On sait que la formule I ne donne des valeurs précises que quand les deux courbes de référence sont aplaties, ce qui n'est pas observé pour $\lambda = 2300 A^\circ$, dont les valeurs de pK correspondant à cette longueur d'onde sont très approximatives. Par contre, les valeur de pK pour 2400, 2700, 2800 A° sont nettement plus satisfaisantes.

$$pK_A = - 6,66 \pm 0,12.$$

Cyclohexanone. -

Les spectres de la cyclohexanone dans les solutions assez concentrées d'acide sulfurique sont très instables. Le coefficient d'extinction dans une solution d'acide sulfurique à 80 ou 90 % augmente avec le temps d'une façon extrêmement rapide, et cette variation est d'autant plus importante que la concentration en acide sulfurique est plus grande ; de ce fait, il nous a été impossible de déterminer la constante de basicité de cette cétone.

Remarque (1) Cette augmentation rapide du coefficient d'extinction avec le temps peut être expliquée par la transformation partielle de la cyclohexanone en un produit bien plus absorbant. Par exemple, les réactions de céto-lisation et l'énolisation peuvent être à l'origine de cette augmentation du coefficient d'extinction ; dans le premier cas, la formation partielle de la cyclohexylidene-cyclohexanone avec sa double liaison conjuguée favorise l'absorption, et dans le second cas, on sait que les énols absorbent 100 à 1000 fois plus fortement que les cétones correspondantes.

Remarque (2) Les spectres d'absorption des cétones étudiées précédemment sont en général stables et ne subissent pas des variations notables dans l'intervalle de temps nécessaire à leur détermination (10 à 20 minutes) ; cette stabilité est d'autant plus grande que la concentration en

acide sulfurique est plus faible. Aucune variation de coefficient d'absorption n'a été observée dans les solutions de concentration inférieure à 80 % d'acide sulfurique (au moins pendant 20 minutes). Au contraire, pour certaines cétones, les spectres d'absorption deviennent instables à partir des concentrations supérieures à 80 % (cyclohexanone ; diéthylcétone ; cyclopentanone).

La détermination de la courbe de référence de leur acide conjugué devient impossible ainsi que la mesure de e_{BH^+} . Mais il est possible, comme nous l'avons signalé, d'éliminer e_{BH^+} dans la formule I et d'utiliser la formule II permettant de calculer pK_A , indépendamment de la valeur de e_{BH^+} .

Cyclohexanedione 1-4. -

L'allure générale des spectres d'absorption dans les solutions concentrées d'acide sulfurique ne permettent pas une détermination très précise de la constante de basicité de cette cétone. Toutefois, il est possible de déterminer une valeur acceptable de pK_A dans la région proche de 2400 Å°.

Evaluation de pK_A pour la cyclohexanedione.

% SO ₄ H ₂	80	82,5	85	pK_A moyen
$\lambda = 2400 \text{ Å}^\circ$, form. I	-7,35	-7,45	-7,39	-7,39
" = 2300 Å°, form. I	-7,53	-7,56	-7,52	-7,54

$$pK_A = -7,46 \pm 0,1.$$

Chloracétone. -

Les spectres d'absorption de la chloracétone dans les solutions d'acide sulfurique de 0, 50, 70 et 80 % sont à peu près identiques. L'ionisation semble commencer à partir de 80 % d'acide sulfurique et elle doit être totale vers 96 %. L'ionisation se faisant dans une zone très étroite de concentration en acide sulfurique (entre 90 et 96 %), il est impossible d'évaluer pK_A sans commettre des erreurs importantes. Mais si nous situons approximativement le 50 % d'ionisation au voisinage de 93 % d'acide sulfurique, ce qui n'est pas très loin de la réalité, il en résultera que :

$$pK_A = H_o + \log \frac{c_{BH^+}}{c_B} = H_o + \log 50/50 = H_o$$

$$pK_A = H_o = -8,3 \pm 0,5.$$

Cette valeur quoique très approximative, est acceptable et nous montre que cette chlorocétone est nettement moins basique que la cétone non halogénée correspondante; il s'agit vraisemblablement là d'une propriété générale des couples cétone-chlorocétone.

Le tableau suivant montre l'ensemble des résultats obtenus dans la troisième partie.

Cétones		Cétones	
	pK_A		pK_A
I Me-CO-Me	-6,32	Et-CO-Et	-6,5
Et-CO-Et	-6,5	III Cyclopentanone	-6,66
iPr-CO-iPr	-7	Cyclohexanedione-1-4	-7,46
tBut-CO-tBut	-7,67		
Me-CO-iPr	-6,63		
		Diphénylcétone	-5,95
II Me-CO-Me	-6,32	IV Phényltertobutylcétone	-7,17
Me-CO-CH ₂ Cl	-8,3	tBut-CO-tBut	-7,67

DISCUSSION GENERALE. -

Basicité des cétones : Les résultats précédents constituent une estimation de la basicité des différentes cétones inévitablement entachée d'incertitude. Parmi les causes d'erreur possibles, nous pensons qu'interviennent tout particulièrement : l'application de la loi de Beer à des concentrations aussi élevées que celles que nous sommes conduit à adopter pour procéder aux mesures ; la possibilité de la présence de faibles quantités d'impuretés très absorbantes (malgré les précautions prises pour les purifications) ; l'arbitraire du choix d'une partie "aplatie" des spectres d'absorption pour déterminer le pK_A en corrigeant les effets des solvants.

Ces causes d'erreur (particulièrement la dernière) ont l'inconvénient supplémentaire de ne pas permettre l'analyse rigoureuse de leur importance. Nous avons indiqué dans chaque cas particulier la marge d'indétermination, mais il s'agit d'une évaluation plus raisonnable que rigoureuse.

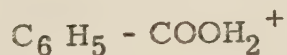
Malgré cet inconvénient de l'imprécision des résultats, comme il est important d'avoir des renseignements sur la basicité des différentes cétones, et comme la méthode que nous avons utilisée est la seule qui nous soit apparue possible, nous discuterons à partir des données numériques ainsi dégagées.

Il faut bien remarquer d'ailleurs que ces résultats sont cohérents et varient régulièrement avec la structure. La série (II) en particulier montre que l'acide conjugué de $CH_3-CO-CH_2Cl$ est plus fort, c'est-à-dire plus dissocié que l'acide conjugué de l'acétone. Les propriétés d'attracteur d'électrons du substituant chlore interviennent donc ici comme dans le cas de :

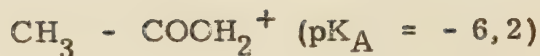


(les rapports des constantes d'acidité sont même assez voisins : 100 environ pour notre cas et 85 pour les acides acétiques dans l'eau).

Les résultats reportés à la page 64 montrent de même que :



est un acide plus fort ($pK_A = -7,36$) que :



(comme $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2\text{H}$ étant un acide plus fort que CH_3COOH), résultat qu'il est possible d'interpréter dans les deux cas par le caractère attracteur d'électrons du phényle (comparé au méthyle). Nous pourrions rattacher encore aux mêmes effets polaires l'acidité plus importante pour la cyclohexanedione que pour la cyclohexanone.

Mais là s'arrêtent, dans les résultats que nous présentons, les analogies avec les interprétations connues : les variations dans les séries I, III, IV sont opposées à ce que laisse supposer le caractère donneur d'électron des substituants méthyle qui devrait stabiliser l'acide conjugué de l'acétone et diminuer ainsi sa dissociation. C'est une augmentation de la dissociation qui intervient, au contraire, avec l'augmentation des substituants méthyle. Cet état de chose peut être lié à la diminution de nombre de molécules constituant la coquille de solvation de l'acide conjugué, et par là, lié à la diminution de l'énergie de solvation de cet acide, en raison de l'encombrement stérique des substituants voisins. Elle est toutefois considérée pour nous comme un fait trop isolé pour être discuté plus à fond.

Nous nous contenterons d'utiliser ces résultats expérimentaux pour analyser les constantes de vitesse obtenues dans la bromation acido-catalysée.

Discussion des vitesses de bromation acido-catalysées :

Rappelons, en effet, que les constantes expérimentales $k_2(\text{exp.ac.})$ de la bromation acido-catalysée dégagée ci-dessus (page 59) ne sont pas des constantes significatives comme nous l'avons montré (page 46). Elles sont liées aux constantes cinétiques $k(\text{cin.ac.})$ par la relation $k(\text{cin.ac.}) = k_2(\text{exp.ac.}) \times K_A$, où K_A est la constante d'acidité que nous venons de déterminer. Nous pourrions donc estimer $k(\text{ac.cin.})$ si nous avions K_A dans les mêmes conditions, c'est-à-dire dans $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ 50 %. Ce n'est pas le cas, puisque K_A a été déterminé dans des solutions $\text{SO}_4\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ mais nous pouvons poursuivre la discussion sur les vitesses relatives en admettant que les variations de K_A avec la structure sont les mêmes dans les deux solvants (des exemples connus montrent que cette approximation est acceptable ; ainsi, DEYRUP a déterminé pK_A des ions : anilinium, orthotoluidinium et pyridinium, dans l'eau et dans l'alcool éthylique (61).

Les rapports de pK déterminés dans l'eau sur les pK déterminés dans l'alcool sont respectivement de 1,23 ; 1,1 et 1,22).

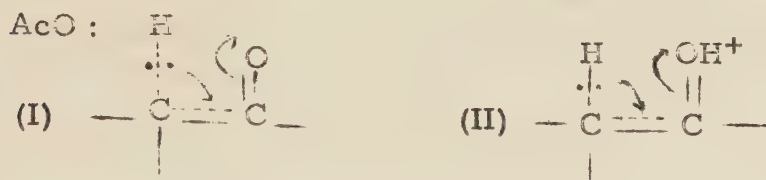
Si nous désignons donc par $k_A(\text{rel})$, le rapport :

$$k_A(\text{cétone}) / k_A(\text{Et}_2\text{CO})$$

c'est-à-dire si nous prenons la diéthylcétone comme base de comparaison, nous avons évidemment encore :

$$k(\text{cin. ac. rel.}) = k_2(\text{exp. ac. rel.}) \times K_A(\text{rel}).$$

Les trois dernières colonnes du tableau ci-après rassemblent ces grandeurs pour différentes cétones. La dernière colonne donne notamment $k(\text{cin. ac. rel.})$ c'est-à-dire une constante significative correspondant, rappelons-le, à l'état de transition II ci-après. Nous avons rappelé dans la première colonne $k(\text{cin. bas. rel.})$ (déjà donné dans la première partie) correspondant à l'état de transition I.



Cétones	$k(\text{cin. bas. rel.})$	$k(\text{exp. ac. rel.})$	$K_A(\text{rel.})$	$k(\text{cin. ac. rel.})$
Et-CO-Et	1	1	1	1
Me-CO-Me	4,4	0,7	0,66	0,46
iPr-CO-iPr	0,5	0,25	3,16	0,79
Me-CO-CH ₂ Cl	400	0,12	63	7,56
Cyclopentanone	23	2,43	1,47	3,57
Cyclohexanone	8,2	8	-	-
Cyclohexanedione-1-4	147	2,43	9,1	22

L'analogie que présentent ces états de transition laisse prévoir que les constantes de vitesse correspondantes devraient varier avec la structure de manière analogue. Ce parallélisme qui n'existait pas entre $k(\text{cin. bas.})$ et $k_2(\text{exp. ac.})$ (chloracétone et cyclohexanedione-1-4 plus lent que la diéthylcétone en catalyse acide et plus rapide en catalyse basique) est rétabli d'une manière satisfaisante entre $k(\text{cin. bas.})$ et $k(\text{cin. ac.})$.

Une première conséquence est de faire apparaître que la faible réactivité en catalyse acide de la chloracétone et de la cyclohexanedione-1-4 n'est pas due à une diminution de l'activité spécifique de ces cétones par rapport à ce qu'est celle-ci dans les conditions de baso-catalyse, mais est provoquée par une plus faible stabilité thermodynamique de l'espèce réagissante, c'est-à-dire de l'acide conjugué de la cétone.

Il apparaît, en outre, sur les résultats expérimentaux ci-dessus : d'une part que la série des k (cin.ac.) est plus resserrée que celle des k (cin.bas.) (variation de 1 à 22 au lieu de 1 à 400 environ) ; d'autre part, que les positions Me-CO-Me et Et-CO-Et sont inversées.

Ces particularités peuvent s'interpréter simplement sur les bases suivantes.

Les variations de k (cin.bas.) traduisent des modifications structurales à effets polaires sur un substrat neutre, tandis que k (cin.ac.) correspond aux mêmes modifications sur un substrat chargé : on peut supposer que les effets polaires faibles (comme ceux de substituants hydrocarbonés) ont une importance relative plus réduite dans le deuxième cas où existent déjà des charges importantes donc des interactions électrostatiques initialement puissantes.

Nous n'avons fait intervenir dans les effets structuraux pour la basocatalyse que des effets inductifs, c'est-à-dire les mêmes que ceux qui interprètent les séquences expérimentales d'Hofmann dans les réactions d'élimination (effectivement la réaction étudiée qui conduit à un ion mesomère enolate carbanion, c'est-à-dire à une double liaison éthylenique partielle, peut être rapprochée d'une élimination). Mais l'élimination est connue pour obéir tantôt à la règle d'Hofmann, tantôt à celle de Saytzeff qui conduit à une orientation différente et trouve son interprétation électronique dans l'intervention d'effets électromères d'hyperconjugaison. La superposition des deux contrôles est fréquente et leur importance relative délicate à déterminer (63). Son intervention ici ne doit pas surprendre puisque les résultats de CARDWELL et KILNER (38) déjà présentés (page 47) la mettent en évidence. Cette intervention en acidocatalyse où le caractère éthylenique de l'énol formé, est plus marqué que celui de l'ion mésomère précédent (I) est donc normale et rend compte de ce que la diéthylcétone à 5 hydrogènes hyperconjugués avec la double liaison éthylenique de l'énol futur est plus rapide que l'acétone à 3 hydrogènes hyperconjugués.

La superposition de deux effets d'une même substitution opposés dans leurs conséquences, a quelque chose d'insatisfaisant : elle a été discutée et retenue (INGOLD 62) et a permis une analyse intéressante de l'élimination. Cette superposition n'est donc pas une novation : elle a l'avantage de rendre compte de nos résultats en les rattachant à des discussions maintenant classiques.

Nous soulignons, en conclusion, que l'utilisation des constantes d'acidité K_A nous permet de discuter les constantes expérimentales de bromation acido-catalysée et montrer notamment que les écarts les plus importants avec les constantes de bromation baso-catalysée sont attribuables à la faible stabilité thermodynamique des structures correspondantes et non pas à leur faible activité spécifique.

Notes sur la préparation de cétones et chlorocétones. -

La plupart des cétones utilisées, surtout les cétones aliphatiques à chaîne normale, se trouvent dans le commerce. Nous avons simplement rectifié ces produits commerciaux par des distillations répétées dans une colonne à rétrogradeur. D'autres cétones de structure plus compliquée nous ont été fournies par P. FAUCHE, G. LAMATY, P. NAU (64, 65, 66) que je remercie vivement, et enfin, nous avons préparé plusieurs cétones et chlorocétones dont les synthèses étaient décrites dans la littérature.

Acétone. -

Produit commercial refluxé sur permanganate de potassium rectifié dans une colonne de 6 plateaux théoriques, à rétrogradeur réglé au rapport 1/100 Eb = 56° sous pression normale.

Diéthylcétone. -

Produit commercial rectifié dans les mêmes conditions et le même type de colonne. Eb = 101°, 1.

Di -n-propylcétone. -

Elle nous a été fournie par P. FAUCHE qui l'a préparée par décarboxylation de l'acide correspondant suivant une technique décrite par VOGEL (67).

Diisopropylcétone. -

Nous avons préparé cette cétone comme P. FAUCHE par les trois étapes successives suivantes :

-dans une première étape, on prépare l'isobutyroamide, à partir de l'acide isobutyrique (68) ; on fait successivement le chlorure d'acide et l'amide, purifiée par la dissolution dans l'acétate d'éthyle et filtration à chaud. Par refroidissement, l'amide cristallise en aiguilles blanches, le filtrat est concentré et on recristallise l'amide restante, le rendement est de 80 %.

-dans une seconde étape, on prépare l'isobutyronitrile, au lieu d'employer le mode de déshydratation indiqué par les Organic synthèses (69), nous avons préféré utiliser la technique employée par FAUCHE ; dans celle-ci, la déshydratation est effectuée sur de petites quantités de produit, elle est ainsi plus complète et plus rapide : on emploie à cet effet un claisen de 150 cc. à col court à large tubulure de sortie, couramment utilisé pour la distillation des produits solides. On y place 20 gr. d'amide et 35 gr. d'anhydride phosphorique. On distille ce mélange en chauffant à flamme nue tant que la distillation est possible, on récupère à chaque opération environ 17 cc. de produit, les distillats sont réunis et fractionnés en colonnes. L'isobutyronitrile distille à 100° sous pression normale, et le rendement est de 82 % légèrement supérieur à celui indiqué par les Organic synthèses.

-la troisième étape consiste en la condensation de l'isobutyronitrile avec le bromure d'isopropyle magnésium, selon une technique donnée par HAUSER et RENFROW (70). Le nitrile est additionné au magnésien, et le tout est hydrolysé. La cétone est recueillie par entraînement à la vapeur, le distillat est mis en solution étherée, lavé et séché ; le solvant est chassé et le résidu fractionné en colonne. Eb. = 125°.

Méthyléthylcétone. -

Produit commercial rectifié. Eb = 80°.

Méthylisopropylcétone. -

Produit commercial rectifié. Eb. = 95°.

Ditertiobutylcétone. -

Elle a été préparée selon FAUCHE, à partir de l'acide pivalique (acide triméthylacétique) obtenu par carbonatation du chlorure de tertiobutylmagnésium (71).

On prépare ensuite le chlorure de cet acide (72) et l'ester méthylique. La ditertiobutyl cétone est alors obtenue par condensation du pivalate de méthyle avec le chlorure de tertiobutyle selon la technique de BARTLETT (73).

Les fractions recueillies contenant un pourcentage important de tertiobutylcarbinol doivent être oxydées par l'acide nitrique pur. La cétone est fractionnée dans une colonne de 6 plateaux à rétrogradateur, le rendement à partir du pivalate de méthyle est de 49 %. Eb. = 153,5° n₂₂ = 1,4188.

Méthyl-3-cyclohexanone. -

Le produit commercial a été rectifié.

Eb = 169° n_{23,4} = 1,4493.

Camphre. -

Le produit commercial a été soigneusement bisublimé.

Cis-2-décalone. -

Cette cétone nous a été fournie par G. LAMATY ; elle a été préparée par oxydation chromique du cis-décalol-2.

Cyclohexanone. -

Le produit commercial a été rectifié dans une colonne de type mentionné Eb. = 156°.

Cyclopentanone. -

Nous avons préparé cette cétone par décarboxylation de l'acide adipique, selon la technique indiquée par VOGEL (74).

Tertiobutyl-3-cyclohexanone. -

Cette cétone nous a été fournie par G. LAMATY, préparée par l'addition 1-4 du chlorure de tertiobutyle sur la cyclohexénone 2-3 suivant la méthode de BARTLETT (76).

Méthyl-2-cyclohexanone. -

Le produit commercial a été rectifié. Eb, = 163°.

Cyclohexane dione.-1-4. -

Cette cétone nous a été fournie également par G. LA-MATY qui l'a préparée par cyclisation du succinosuccinate d'éthyle qu'il a obtenue par autocondensation de succinate d'éthyle suivant la méthode de PIUTTI(77).

Une série de cétones extrêmement intéressantes (les bicyclooctanones) nous a été fournie par P. NAU (Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté de Pharmacie de Montpellier). La préparation de ces cétones, délicate et assez laborieuse, ne peut être décrite ici brièvement. Les méthodes de préparation se trouvent dans la thèse soutenue par P. NAU en 1958 devant la Faculté des Sciences de Montpellier.

Chlorocétones. -

Nous avons préparé les chlorocétones utilisées selon la méthode décrite par FOURNEAU (75).

Chloracétone. -

Dans un ballon à trois tubulures de 500 cc., on dispose 90 gr. d'acétone, 15 cc. d'eau et 12 gr. de marbre finement pulvérisé. Le ballon est muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à reflux portant un tube à dégagement à son extrémité supérieure. Un tube de verre immergé dans le mélange réactionnel permet l'adduction du chlore. Le passage de celui-ci à travers la solution doit se faire modérément à la température ambiante. La réaction étant légèrement exothermique, la température est maintenue aux environs de 25° à l'aide d'un bain d'eau-glace. La réaction est terminée quand la couche supérieure se clarifie brusquement. On sépare la couche supérieure qu'on lave au carbonate de potassium pour éliminer l'acide chlorhydrique ; on sèche sur sulfate de sodium. La distillation dans une colonne à rétrogradateur permet d'obtenir un produit à 99,5 % de chlore, avec un rendement de 70 %. Eb = 125°.

Chloro-2-diéthylcétone. -

Cette chlorocétone a été préparée par la méthode précédente avec un rendement de 70 %. Eb = 146°.

Chloro-3-méthyl-3-butanone. -

Cette chlorocétone nous a été fournie par J. DELHOSTE (78) qui l'a préparée par chloration de la méthylisopropylcétone et par la méthode décrite précédemment.

R E S U M E

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié la bromation baso-catalysée des cétones et chlorocétones. Nous avons d'abord vérifié le mécanisme antérieurement introduit ; nous avons, ensuite, effectué une étude systématique des influences structurales (tableau p. 36).

Nous avons montré expérimentalement, comme le laisse supposer le mécanisme de bromation basocatalysée des cétones, que la vitesse de réaction dépend de la facilité de formation de l'ion carbanion. Chaque fois que cette formation était favorisée dans une molécule par un facteur structural quelconque, la vitesse de bromation s'en trouvait également accélérée. Ainsi, les groupements attracteurs d'électrons comme les halogènes favorisent grandement la formation de carbanion, (facteur environ 100) tandis que les groupements donneurs d'électrons défavorisent cette formation ; les vitesses de bromation seront d'autant plus faibles que le donneur d'électron est plus efficace : $iPr > Et > Me$, ce qui revient à dire que les hydrogènes alphacétoniques primaires sont plus mobiles que les hydrogènes secondaires et ceux-ci plus mobiles que les hydrogènes tertiaires.

Pour les chlorocétones, les hydrogènes appartenant à une chlorocétone à un chlore primaire sont plus mobiles que ceux appartenant à une chlorocétone à un chlore secondaire ; pour une chlorocétone à chlore tertiaire, l'effet inductif du chlore se fait encore sentir sur les hydrogènes en position 3 du carbone-chloré, mais l'accélération est évidemment beaucoup plus faible (facteur environ 3).

A part l'effet inductif, d'autres effets électroniques se manifestent comme pour la benzyl-méthyl-cétone où le noyau aromatique intervient par effet électromère (accélération environ 20).

En série cyclanique, il apparaît que les cétones ont des vitesses de bromation nettement plus élevées que celles de la série aliphatique (facteur environ 8 pour la cyclohexanone).

Les cétones à noyau à 5 éléments ont des vitesses supérieures à celles de noyaux à 6 éléments (facteur environ 3). Nous avons lié ces particularités aux interactions de non liaison. En effet, dans le noyau à 5 éléments, les liaisons C-H étant toutes vis-à-vis et dans le noyau à 6 éléments en opposition, la différence de vitesse observée est bien en accord avec l'intervention dans l'état initial des interactions de non liaison de -H / -H dans le cycle à 5 éléments et -H / = 0 dans le cycle à 6 éléments.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié la bromation des cétones dans des conditions de catalyse acide (résultats p.59) les constantes de vitesse expérimentales déterminées ici k_2 (exp.ac) sont composites, incluant à la fois une constante concernant la basicité des cétones (ou la constante d'acidité de l'acide conjugué), et une constante cinétique pure concernant la bromation des acides conjugués de ces cétones k (cin.ac.)

$$k_2 \text{ (exp.ac.)} = k \text{ (cin.ac.)} / K_A$$

l'intervention des influences structurales sur les deux composantes de la constante expérimentale empêche donc bien toute discussion valable directe de ces constantes.

C'est pour rendre utilisables les résultats de la bromation acido-catalysée que nous avons effectué l'étude de la basicité des cétones et la détermination de leur constante de basicité K_A , dans la troisième partie de ce travail.

En dépit de leur imprécision relative, inhérente à la méthode de mesure, ces constantes K_A nous ont permis de calculer les constantes de vitesse cinétiques en acido-catalyse (tableau p. 78).

L'analogie que présentent les états de transition (dans les deux mécanismes baso et acido-catalysés) laisse prévoir que les constantes de vitesse correspondantes devraient varier avec la structure de manière analogue. Ce parallélisme qui n'existait pas entre les constantes de vitesse expérimentales k_2 (exp.bas.) et k_2 (exp.ac.) est rétabli en grande partie entre les constantes cinétiques k (cin.bas) et k (cin.ac.). Une première conséquence est de faire apparaître que la faible réactivité en catalyse acide de la chloracétone, chlorodiéthylcétone et cyclohexanedione-1-4 n'est pas due à une diminution de l'activité spécifique de ces cétones par rapport à ce qu'est celle-ci dans les conditions de baso-catalyse, mais est provoquée par une plus faible stabilité thermodynamique de l'espèce réagissante, c'est-à-dire de l'acide conjugué.

Il apparaît, en outre, que la série des k (cin.ac.) est plus reserrée que celle des k (cin.bas.). Une interprétation possible est que les variations de k (cin.bas.) traduisent des modifications structurales à effets polaires sur un substrat neutre tandis que k (cin.ac.) correspond aux mêmes modifications sur un substrat chargé (acide conjugué) et ont, par conséquent, une importance relative plus réduite.

Il apparaît, enfin, une inversion des positions de Me-CO-Me et Et-CO-Et : la diminution de la vitesse de bromation de l'acétone par rapport à la diéthylcétone en acidocatalyse peut être interprétée par la considération de l'hyperconjugaison dont le rôle serait plus appréciable en acido-catalyse qu'en baso-catalyse.

BIBLIOGRAPHIE

1. JULLIEN, M. MOUSSERON, P. FAUCHE. - Bull.Soc.Chim.1956.401
2. " " " " - Bull.Soc.Chim.1956,408
3. J. JULLIEN et G. LAMATY. - Bull.Soc.Chim.1956,1548
4. J. JULLIEN et G. LAMATY. - Bull.Soc.Chim.1957,626
5. P. FAUCHE. - Thèse Ingénieur Docteur, Montpellier 1955
6. J. JULLIEN et A. NATTAGHE. - Bull.Soc.Chim.1956,1551
7. J. JULLIEN et A. NATTAGHE. - Bull.Soc.Chim.1957,107
8. J. JULLIEN et A. NATTAGHE. - Bull.Soc.Chim.1958,149
9. R. GRANGER, J. JULLIEN, A. NATTAGHE et P. NAU. - Bull.Soc.Chim.1958,584
10. LAPWORTH. - J.Chem.Soc.30,1904
11. R.P. BELL. - Acid-base catalysis.Clarendon Press, Oxford,1949,p. 135
12. INGOLD. - Structure et mecanismis in Organic Chem.Cornell Univ.Press.
Chap. X, 1953.
13. HAMMETT. - Physic Organ.Chem.New-York 1940, chap.IV
14. INGOLD et WILSON. - J. Chem.Soc. 93, 1934
15. INGOLD et WILSON. - J. Chem.Soc. 1778-1935
16. V. HSU et WILSON. - J. Chem.Soc.623-1936
17. HSU, INGOLD et WILSON. - J. Chem.Soc.78, 1938
18. INGOLD et WILSON. - J. Chem.Soc. 773,1934
19. BARTLETT et STAUFFER. - J.Amer.Chem.Soc. 57, 2580, 1935
20. REITZ.- Z.Physik.Chem. 179, 119, 1937
21. WATSON, NATHAN et LAURIE. - J.Chem.Phys. 3, 170, 1935
22. DAWSON. - J.Chem.Soc. 1844,1929
23. PEDERSON. - J.Phys.Chem. 38, 999,1934
24. BELL. - Proc.Roy. Soc.A. 197, 308, 1949
25. NACHOD. - Z. Phys.Chem.A. 182,193, 1938
26. BELL. - Acid-base catalysis. Oxford Univ. Press. 1941, Chap. 7
27. WIVERG. - Chem.Rev. 55, 713, 1955
28. REITZ et KOPP. - Z.Phys.Chem.A. 184, 429, 1939
29. LONG et WATSON. - J. Chem.Soc. 2019, 1958
30. EVANS et GORDON. - J.Chem.Soc. 1434, 1938
31. EVANS et GORDON. - J.Chem.Soc. 785, 1936
32. BONNER, EVANS et WATSON. - J.Chem.Soc. 1353, 1939
33. WATSON. - J.Chem.Soc. 217, 1933
34. EDWARDS et KING. - J.Chem.Soc. 99, 1178, 1911
35. D.C. JONES. - J.Chem.Soc. 123, 1379, 1923
36. H. BODOT. - Thèse Doct. Sc.Phys. Montpellier 1957
37. EVANS, MORGAN et WATSON. - J.Chem.Soc. 1167, 1935
38. CARDWELL et KILNER. - J.Chem.Soc. 2430, 1951

39. CATCH et Coll. - J.Chem.Soc. 272-278, 1948
40. DAVSON et Coll. - J.Chem.Soc. 97, 2048, 1910
41. EVANS et YOUNG. - J.Chem.Soc. 1314, 1954
42. WHEELER et MATEOS. - J.Org.Chem. 22, 605, 1957
43. SCHWARZENBACH Ch. et WITTEWER. - Helv.Chim.Act. 30, 663, 1947
44. VCN BAEYER. - Bull.Soc.Chim. Janvier 1957
45. P. NAU. - Thèse Doct. Sc.Phys. p. 126, Montpellier 1958
46. J. JULLIEN et G. LAMATY. - J.Chim.phys. 55, 2, 1958
47. S.C. SCHUMANN et J.G. ASTON. - J. Chem.Phys. 6, 425, 1938
48. " " " . - J.Amer.Chem.Soc. 60, 985, 1938
49. FLEXER, HAMMETT et DIGWALL. - J.Amer.Chem.Soc. 57, 2103, 1935
50. LEMAIRE et LUCAS. - J.Amer.Chem.Soc. 73, 5198, 1951
51. HAMMETT. - Phys.Org.Chem. p. 262, 1940
52. HAMMETT et DEYRUP. - J.Amer.Chem.Soc. 54, 2721, 1932
53. HAMMETT. - Chem.Rev. 16, 67, 1935
54. PAUL et HAMMET. - J.Amer.Chem.Soc. 56, 827, 1934
55. HAMMET. - Phys.Org.Chem. p. 81, 1940
56. FLEXER, HAMMET et DIGWALL. - J.Amer.Chem.Soc. 2104, 57, 1935
57. DAVIS et GEISSMAN. - J.Amer.Chem.Soc. 76, 3507, 1954
58. FLEXER et HAMMETT. - J.Amer.Chem.Soc. 60, 885, 1938
59. ZUCKER et HAMMETT. - J.Amer.Chem.Soc. 61, 2785, 1939
60. GOLDFARB et GUTSTEIN. - J.Amer.Chem.Soc. 77, 6194, 1955
61. DEYRUP. - J.Amer.Chem.Soc. 56, 60, 1934
62. INGOLD. - Structure and mechanisms p. 428
63. INGOLD. - Structure and mechanisms P. 420
64. Paul FAUCHE. - Thèse Ing. Doc. p. 106, Montpellier 1955
65. Gérard LAMATY. - Thèse Doct.Sc.Phys. p. 61, Montpellier 1959
66. Pierre F.G. NAU. - Thèse Doct.Sc.Phys. p. 135, Montpellier 1958
67. VOGEL. - Préparation Organic Chemistry p. 336
68. Organic Synthèses 25, 58
69. Organic Synthèses 25, 61
70. HAUSER et RENFROW. - J.Amer.Chem.Soc. 59, 1823, 1937
71. Synthèses organiques. Vol. I. p. 94
72. WHITMCRE et FORSTER. - J.Amer.Chem.Soc. 64, 2967, 1942
73. BARTLETT et SCHNEIDER. - J.Amer.Chem.Soc. 67, 141, 1945
74. VOGEL. - Préparation organic chemistry p. 338
75. FCURNEAU. - Préparation des médicaments organiques
76. BARTLETT et WOODS. - J.Amer.Chem.Soc. 62, 2933, 1940
77. PIUTTI. - Gaz.Chim.ital. 20, 167, 1890
78. DELHOSTE. - Thèse de troisième cycle Faculté des Sciences Montpellier 1958.

TABLE DES MATIERES

	Pages
AVANT-PROPOS	9
INTRODUCTION	11

PREMIERE PARTIE

Cinétique de bromation de cétones et chlorocétones dans des conditions de basocatalyse	14
---	----

DEUXIEME PARTIE

Cinétique de bromation de cétones et chlorocétones dans des conditions d'acidocatalyse	45
---	----

TROISIEME PARTIE

Détermination des constantes de basicité de cétones et chlorocétones par spectrophotométrie dans l'ultra- violet	60
RESUME	85
BIBLIOGRAPHIE	89

DEUXIEME THESE :

LES DISLOCATIONS DANS LES CRISTAUX

Vu et approuvé :

Montpellier, le mars 1959.

Le Doyen
de la Faculté des Sciences,

Signé : P. MATHIAS.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le mars 1959.

Le Recteur
de l'Académie de Montpellier,

Signé : RICHARD.

